

SÉRIE A, N° 1892

N° D'ORDRE :

2759

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. BERNARD.

Agrégé des Sciences physiques

Professeur au Lycée Ampère

Chargé de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES CONDITIONS D'EXCITATION DES
DIVERS SYSTÈMES DE BANDES DE LA MOLÉCULE
D'AZOTE NEUTRE ET IONISÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 Juin 1939 devant la Commission d'examen.

MM. COTTON..... *Président.*

FABRY.....
JOB..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

SÉRIE A, N° 1892

N° D'ORDRE :

2759

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. BERNARD

Agrégé des Sciences physiques

Professeur au Lycée Ampère

Chargé de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES CONDITIONS D'EXCITATION DES
DIVERS SYSTÈMES DE BANDES DE LA MOLÉCULE
D'AZOTE NEUTRE ET IONISÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 Juin 1939 devant la Commission d'examen.

MM. COTTON..... *Président.*

FABRY..... }
JOB..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.



H. LEBESGUE.
Émile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.
DANGEARD.

LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.
G. BERTRAND

ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND
WINTREBERT.
DUBOSCQ.
BOHN.
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	P. JOB.....	Chimie générale.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Charles PÉREZ.....	T Zoologie.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD.....	T Analyse et mesures chimiques.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÉRÈS.....	Mécan. théor. des fluides
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	HACKSPILL.....	T Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY..	T Pétrographie.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	T Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	T Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P. C. B.)
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.	PLANTFOL.....	Biologie végétale (P. C. B.)
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.
		G. CHAUDRON....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

A MA FEMME

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CHARLES FABRY

Membre de l'Institut
Professeur honoraire à la Sorbonne
et à l'École Polytechnique
Directeur général de l'Institut d'Optique

*En témoignage de mes sentiments profondément
respectueux et reconnaissants.*

A MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DÉJARDIN

Directeur de l'Institut de Physique Générale
de l'Université de Lyon.

Hommage de profonde gratitude.

RECHERCHES SUR LES CONDITIONS D'EXCITATION DES DIVERS SYSTÈMES DE BANDES DE LA MOLÉCULE D'AZOTE NEUTRE ET IONISÉE

Par R. BERNARD

SOMMAIRE

La méthode d'excitation spectrale par choc électronique, appliquée dans des conditions appropriées, m'a permis de résoudre divers problèmes relatifs aux niveaux énergétiques de la molécule d'azote et aux divers systèmes de bandes qui caractérisent cette molécule. Les principaux résultats obtenus se répartissent ainsi :

1° Détermination précise des fonctions d'excitation relatives aux bandes $N_2(2P)$ et N_2^+ .

2° Etude de l'évolution relative des deux systèmes, et application à la luminescence de l'azote dans l'aurore boréale.

3° Détermination directe des niveaux B et C de la molécule neutre.

4° Etude et interprétation des perturbations qui apparaissent dans les systèmes $N_2(2P)$ et $N_2(1P)$, sous l'influence de divers gaz monoatomiques mélangés à l'azote.

5° Excitation des bandes de Vegard-Kaplan dans l'azote pur et dans les mélanges d'azote et d'argon.

Ce travail a été entièrement effectué à l'Institut de Physi-

que générale de l'Université de Lyon. Qu'il me soit permis de remercier mon maître, M. le professeur G. Déjardin, Directeur de ce Centre de recherches, pour l'actif intérêt avec lequel il a suivi le développement de mon travail et pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

M. le professeur Charles Fabry, Membre de l'Institut, a bien voulu s'intéresser de très près à mes expériences de laboratoire et à mes observations sur la luminescence de la haute atmosphère. Je le prie respectueusement de trouver ici l'expression de ma vive et profonde reconnaissance.

Je remercie également M. J. Dufay, Directeur de l'Observatoire de Lyon, qui a mis à ma disposition divers appareils et m'a fait bénéficier, à diverses reprises, de sa grande expérience des problèmes d'optique atmosphérique.

Je n'oublierai pas non plus mes collègues du laboratoire, et notamment M. J. F. Thovert, pour les nombreux services qu'ils m'ont rendus.

La Société « L'Air Liquide », en mettant gracieusement à ma disposition les échantillons de gaz rares utilisés dans mes recherches, m'a permis de compléter celles-ci sur certains points et de leur donner ainsi un caractère plus général.

INTRODUCTION

De toutes les méthodes d'excitation du rayonnement, c'est sans aucun doute celle du choc électronique, fondée par Franck et Hertz en 1913, qui a fourni les renseignements les plus importants sur le mécanisme de l'émission spectrale et sur la constitution des couches superficielles de l'atome. L'ancienne théorie des quanta, puis la mécanique ondulatoire, servant de guides pour l'interprétation des faits observés, permirent de résoudre en quelques années la plupart des problèmes fondamentaux relatifs à la structure des atomes complexes.

Pour les spectres de bandes, les progrès furent plus tardifs en raison de la plus grande complexité de l'édifice moléculaire et aussi de la moins grande abondance de documents expérimentaux. Il n'en reste pas moins qu'à l'heure actuelle, le nombre des spectres de bandes classés est considérable et qu'on possède pour toutes les molécules faciles à exciter des schémas énergétiques corrects, au moins dans leurs grandes lignes. Pourtant, si les spectres eux-mêmes sont maintenant suffisamment connus, plus d'un point obscur subsiste en ce qui concerne le mécanisme de leur production. En particulier, lorsque l'excitation se fait par choc, l'énergie échangée au cours de la collision peut porter sur des formes variées : cinétique, électronique, vibratoire ou rotatoire. En outre, la molécule excitée peut, avant d'émettre un rayonnement, subir un ou plusieurs chocs susceptibles de bouleverser la répartition de son énergie. On comprend dès lors qu'il soit bien difficile de prévoir le résultat d'un phénomène aussi complexe et, par suite, d'interpréter convenablement les faits observés.

Parmi tous les procédés d'excitation connus : arc, étincelle, décharge avec ou sans électrodes, c'est encore la méthode du choc électronique qui semble la mieux adaptée au but poursuivi ; elle seule, en effet, peut fournir des renseignements précis sur l'état énergétique des atomes et des molécules en jeu. Je l'ai donc utilisée pour étudier les conditions d'émission des bandes de l'azote, excité à l'état pur ou en présence de gaz monoatomiques ; elle m'a permis, entre autres résultats, de retrouver la position des niveaux B et C de la molécule N_2 et de mettre en évidence le rôle joué par des atomes étrangers métastables dans le processus d'excitation des divers systèmes de bandes.

CHAPITRE PREMIER

Dispositif expérimental.

1. **Appareillage.** — Comme dans toutes les recherches analogues, les tubes dans lesquels les gaz sont soumis au bombardement électronique dérivent de la lampe classique à trois électrodes. Il convient naturellement de les vider soigneusement avant d'y introduire le gaz ou le mélange de gaz à étudier. A cette fin, les tubes sont scellés sur une canalisation de verre qui les fait communiquer avec les pompes, les réservoirs à gaz et les appareils servant à contrôler la pression de remplissage. Le vide est obtenu à l'aide d'une pompe à diffusion à deux étages associée à une pompe rotative qui donne le vide préliminaire. L'installation comporte un manomètre à mercure pour la mesure des pressions supérieures au millimètre, une jauge de McLeod destinée à la mesure des pressions plus faibles, des tubes qui peuvent être plongés dans l'air liquide et qui servent à condenser la vapeur de mercure, enfin des ballons à deux robinets contenant les gaz à étudier ⁽¹⁾.

2. **Tubes électroniques.** — Les premières expériences ont été effectuées avec des lampes à trois électrodes ordinaires (ancien modèle de la Télégraphie Militaire) sur lesquelles était soudé un « queusot » permettant de les fixer sur la

⁽¹⁾ Cet appareillage est identique à celui utilisé par G. Déjardin au cours de son étude sur l'excitation des gaz monoatomiques. *Annales de Phys.* [10], 2 (1924), 241-327.

canalisation de vide. Par la suite, ils ont été remplacés par un tube démontable beaucoup plus commode, représenté schématiquement par la figure 1. Le rodage R permet de libérer le support des électrodes, afin de procéder au remplacement du filament. La plaque de nickel P a 14 mm. de diamètre et 20 mm. de longueur. La grille G est formée d'une hélice de nickel dont les spires, suffisamment rapprochées, ont seulement 2 mm. de diamètre. Le filament de tungstène pur est tendu entre ses supports suivant l'axe des autres électrodes.

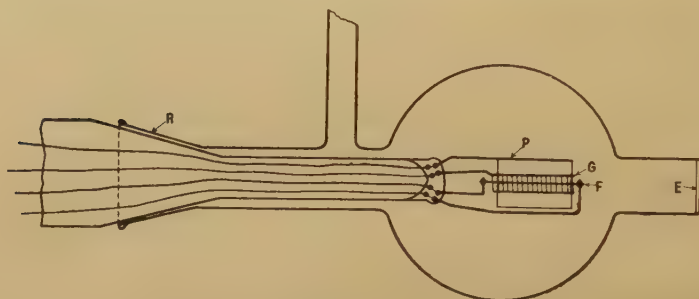


Fig. 1.

Ce premier dispositif a reçu par la suite d'importants perfectionnements :

a) *Cathodes de tungstène thorié.* — Les filaments de tungstène pur doivent être portés à une température élevée. Ils émettent, par suite, un spectre continu intense, susceptible de gêner les observations dans le spectre visible. J'ai été rapidement conduit à les remplacer par des cathodes de tungstène thorié dont la température de fonctionnement est beaucoup plus basse. Ces filaments thoriés offrent en outre l'avantage de nécessiter un courant de chauffage d'intensité beaucoup plus faible, ce qui diminue la chute de tension v qui s'établit entre les extrémités de la cathode. Or, cette chute de tension v constitue un inconvénient d'autant plus grave

qu'on accélère les électrons par une différence de potentiel V plus faible ⁽¹⁾. En effet, les électrons émis par l'une ou l'autre des régions extrêmes de la cathode sont accélérés par des différences de potentiel effectives V et $V + v$. Le rapport $\frac{V}{V + v}$, qui peut servir à caractériser l'homogénéité du flux électronique, croît quand V augmente, mais aussi quand v diminue. Ainsi, lorsqu'on utilise des potentiels accélérateurs V faibles, doit-on diminuer en conséquence la chute de tension v , si l'on désire que les vitesses électroniques s'écartent peu de leur valeur moyenne. C'est précisément la difficulté qu'on doit surmonter lorsqu'on cherche à mesurer directement les potentiels d'excitation d'un atome ou d'une molécule.

b) *Cathodes équipotentiellles*. — Pour produire un faisceau électronique rigoureusement monocinétique, il faudrait utiliser une cathode équipotentielle émettant des électrons animés de la même vitesse initiale, ce qui est incompatible avec la distribution énergétique des électrons thermioniques. A cet égard, il est évidemment préférable d'employer un émetteur fonctionnant à une température relativement basse. Ces conditions se trouvent approximativement réalisées avec les cathodes à chauffage indirect des lampes modernes de radiotéléphonie.

Tenant compte des considérations qui précèdent, j'ai donc fait construire un nouveau tube semblable au premier, mais comportant une cathode tubulaire de nickel recouverte extérieurement d'oxydes alcalino-terreux (BaO et SrO) et chauffée indirectement par un fil de tungstène recourbé sur lui-même et enroulé en double hélice (fig. 2). On obtient ainsi une cathode équipotentielle fonctionnant à une température inférieure à 800°C. , tandis qu'il faut atteindre 1600°C. avec le tungstène thorié et 2200°C. avec le tungstène pur.

(1) La différence de potentiel accélératrice est établie entre l'électrode réceptrice et l'extrémité négative du filament.

c) *Utilisation d'un faisceau d'électrons dirigé.* — L'hétérogénéité du flux électronique tient encore à un autre fait : le champ électrique accélérateur établi entre la grille et le filament n'est pas rigoureusement uniforme dans toute son étendue. Pour obvier à cet inconvénient, W. Hanle ⁽¹⁾ a mis au point un dispositif dans lequel les électrons issus de la cathode sont d'abord accélérés par une première grille sous

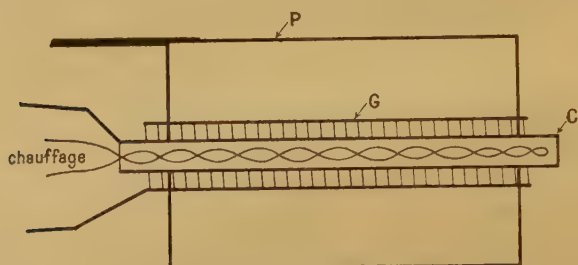


Fig. 2.

une différence de potentiel très supérieure à la valeur nécessaire (100 V. par exemple). Au moyen d'une deuxième grille polarisée négativement, un champ retardateur leur est ensuite appliqué de façon à ramener leur vitesse à la valeur désirée.

Avec un champ accélérateur aussi important, la répartition des vitesses initiales des électrons n'exerce aucune influence sur l'orientation de leurs trajectoires. Ils suivent les lignes de force du champ et forment à la sortie de la première grille un faisceau parfaitement dirigé qui se prolonge, sans déformation, au delà de la seconde grille jusqu'à l'anode collectrice, si la pression gazeuse est suffisamment faible ($p < 1/100$ de mm.).

⁽¹⁾ W. HANLE. *Zeit. f. Phys.*, **56** (1929), 94-113 et *Phys. Zeit.*, **33** (1932), 245-247.

Mettant à profit cette disposition avantageuse, j'ai fait construire un troisième tube (fig. 3). Il comporte :

1° Une cathode plane, à chauffage indirect, facile à remplacer en cas de détérioration.

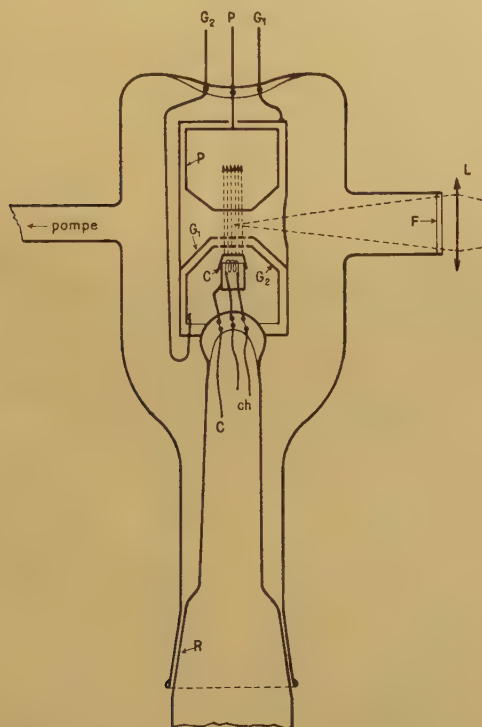


Fig. 3.

2° Une grille accélératrice parallèle à la cathode et distante de celle-ci de 2 mm.

3° Une grille de freinage parallèle à la première et également située à 2 mm. de celle-ci.

4° Une anode collectrice en forme de cylindre creux.

5° Une cage de Faraday reliée à la seconde grille et destinée

à éliminer l'influence des charges qui apparaissent habituellement sur les parois de verre des tubes ordinaires.

Ce dispositif ne présente aucun avantage si la pression de remplissage est trop forte ($p > 1/10$ de mm.) car, dans ces conditions, la luminescence remplit complètement le tube. Au contraire, si la pression du gaz est de l'ordre du $1/1\,000$ de millimètre, la zone lumineuse se réduit à l'espace compris entre la grille et l'anode; elle se localise exactement sur le trajet des électrons qui sont alors tous recueillis directement par l'anode. L'expérience montre que le faisceau électronique ainsi obtenu est homogène à quelques dixièmes de volt près.

3. Conditions d'expérimentation. — La figure 4 donne le schéma général des connexions électriques pour un tube à

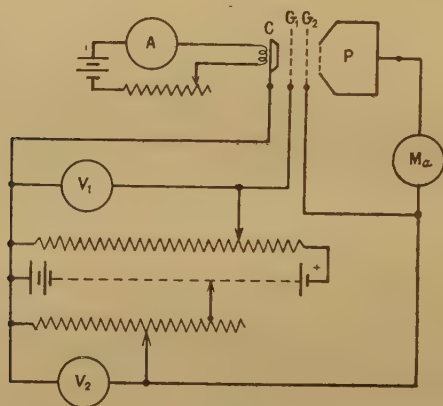


Fig. 4.

deux grilles. Le potentiel accélérateur résultant est donné par la différence $V_1 - V_2$ des lectures des deux voltmètres. Cependant, la valeur exacte du potentiel accélérateur s'écarte sensiblement de $V_1 - V_2$, en raison de l'existence des différences de potentiel de contact et de la distribution des vites-

ses initiales. Ces deux effets sont difficilement calculables ; il est préférable de les éliminer par un étalonnage préalable du tube, effectué en déterminant expérimentalement quelques potentiels critiques bien connus, par exemple les potentiels d'ionisation du mercure et des gaz monoatomiques.

TABLEAU I

<u>Hg</u>	<u>Xe</u>	<u>Kr</u>	<u>A</u>	<u>Ne</u>	<u>He</u>
10,39	12,1	13,9	15,7	21,5	24,5 V.

Suivant une méthode classique, on construit les courbes représentant l'intensité du courant anodique en fonction du potentiel accélérateur ; la formation d'ions se manifeste par un changement de pente assez brusque qu'il est généralement facile de localiser avec une précision suffisante. Les courbes de la figure 5 ont été obtenues avec un tube à cathode de tungstène thorié rempli d'azote ou d'argon contenant de la vapeur de mercure. On mesure pour Hg, A et N₂ les potentiels suivants : 10,4 ; 15,7 ; 15,6 V., tandis que les potentiels d'ionisation actuellement admis sont : 10,39 ; 15,69 et $15,6 \pm 0,05$ V. Ainsi, dans ce cas particulier, aucune correction ne doit être appliquée aux valeurs lues sur les volt-mètres. Il s'agit d'ailleurs d'une exception ; avec d'autres électrodes, des corrections peuvent être nécessaires. Elles sont cependant toujours inférieures à 0,3 V. et pratiquement indépendantes du potentiel accélérateur entre 10 et 30 V., ce qui justifie l'adoption d'un terme correctif constant ⁽¹⁾.

Avec les tubes du type triode la pression de remplissage dépend du but qu'on se propose d'atteindre. Lorsqu'on désire seulement obtenir un rayonnement très intense sans cher-

(¹) Au cours de leurs recherches sur les potentiels critiques de l'azote, M. de Hemptinne et J. Savard (*Journ. Phys.* [7], 6 (1935), 499-506), avaient fait des constatations analogues.

cher à mesurer avec précision les potentiels critiques, on utilise une pression assez forte, par exemple quelques dixièmes de millimètre de mercure, tandis que pour déterminer les fonctions d'excitation, la pression doit être de l'ordre de quelques millièmes de millimètre de mercure.

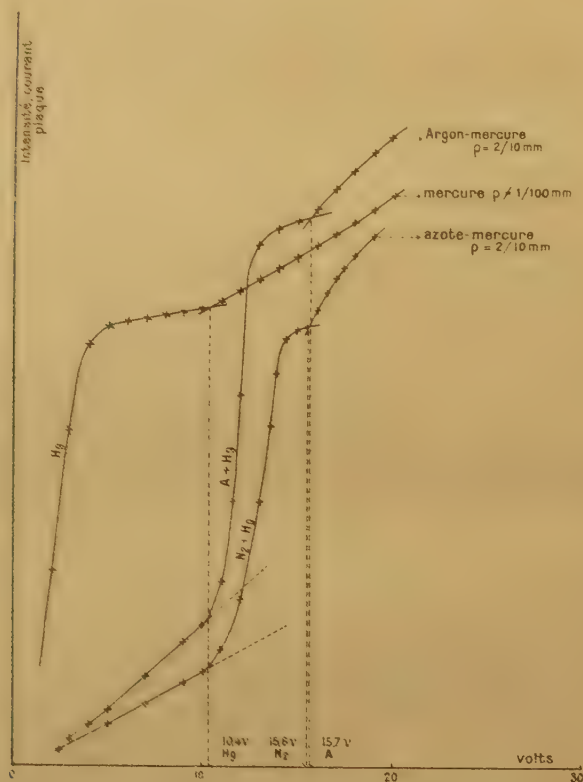


Fig. 5.

Pour le tube n° 3, la pression doit être voisine du 1/1000 de millimètre si l'on désire conserver un faisceau électronique bien dirigé. Ce tube a donc surtout été employé pour déterminer les potentiels d'excitation.

4. **Opérations préliminaires.** — Une des difficultés rencontrées au cours de ce travail a été l'élimination des impuretés contenues dans les gaz de remplissage ou provenant des tubes eux-mêmes, électrodes et parois. Leur présence se manifeste généralement par l'apparition des bandes du cyanogène, de l'oxyde de carbone et de l'oxyde azotique ⁽¹⁾ qui se superposent d'une façon gênante au spectre à étudier.

Avant toute opération il faut donc procéder au dégazage du tube. Pour cela, on l'entoure d'un four à résistance qui permet de réaliser une température de 450° C. environ. Pendant cet étuvage, les pompes fonctionnent sans interruption et éliminent les gaz qui se dégagent progressivement. L'opération se prolonge pendant 3 ou 4 heures. Immédiatement après cette opération, les électrodes sont à leur tour portées au rouge à l'aide d'un four à induction qui permet une élimination rapide des gaz occlus (5 à 10 minutes).

L'admission du gaz dans le tube n'a lieu qu'après la mise en place, autour des « pièges » qui précèdent le tube sur la canalisation, de récipients contenant soit une pâte de neige carbonique dans l'acétone, soit de l'air liquide. On peut ainsi condenser la vapeur de mercure issue de la pompe et des manomètres, ainsi que les vapeurs d'hydrocarbures dégagées par les graisses des rodages.

L'azote utilisé au début était de l'azote commercial privé d'oxygène (purifié par voie humide) et bien desséché. Ensuite, ce gaz a été préparé par décomposition de l'azide de sodium N_3Na . On obtient ainsi un produit rigoureusement pur sous réserve que l'azide ait été lui-même préalablement purifié par des fractionnements multiples (voir chap. IV, p. 48). Les échantillons de gaz monoatomiques utilisés au cours de mes expériences avaient été purifiés au Laboratoire de la Société des Lampes Fotos, par circulation sur du cal-

(1) R. BERNARD. *Journ. Phys.* [7], 8 (1937), 103-104 S.

cium porté à une température de 700° C. ⁽¹⁾. Le xénon, le krypton et l'hélium m'ont été fournis par la Société « L'Air Liquide ».

5. Conduite des opérations spectroscopiques et spectrophotométriques. — Les trois tubes électroniques possèdent une fenêtre de silice fondue soudée sur l'ampoule de pyrex au moyen d'une série de verres intermédiaires, on pouvait donc les utiliser indifféremment pour l'étude des régions visible et ultraviolette.

L'image de la luminescence produite par le bombardement électronique dans l'espace équipotentiel grille-plaque était formée sur la fente du spectrographe à l'aide d'une lentille de quartz de 15 à 20 cm. de distance focale.

J'ai utilisé successivement deux spectrographes. Le premier, destiné à l'étude des radiations comprises entre $7\,000\text{ \AA}$ et $3\,500\text{ \AA}$ est un spectrographe Krüss comportant deux prismes de flint léger. Il donne sur les clichés une dispersion de $10\text{ \AA/mm.}$ vers $3\,600\text{ \AA}$ et de $200\text{ \AA/mm.}$ vers $6\,000\text{ \AA}$. Le second est un petit spectrographe Hilger à optique de quartz. Il permet d'étudier les longueurs d'onde inférieures à $4\,000\text{ \AA}$. Les raies intenses des gaz rares et du mercure ont servi de repères pour les mesures de longueurs d'onde.

Lorsque les clichés sont utilisés pour des mesures photométriques (détermination de fonctions d'excitation), un certain nombre de dispositions supplémentaires doivent être prises. En particulier il importe de veiller à la stabilité de fonctionnement du tube. D'autre part, des spectres auxiliaires permettant l'étalonnage de la plaque, doivent être photographiés sur le cliché qui porte les spectres à étudier. Ces spectres auxiliaires sont fournis par une lampe à filament de tungstène dont on réduit l'intensité au moyen d'écrans

⁽¹⁾ Pour les détails de cette opération voir : G. DÉJARDIN, *Rev. Gén. Elec.* 33 (1933), 3 13 et 35-53.

absorbants (plaques photographiques impressionnées et développées ou, pour l'ultraviolet, lames de quartz recouvertes d'une mince couche de platine obtenue par pulvérisation cathodique) ⁽¹⁾.

J'ai déterminé les densités de chaque écran pour plusieurs longueurs d'onde comprises entre 6 000 Å et 3 000 Å, au moyen d'un dispositif photoélectrique mis au point par G. Déjardin et D. Cavassilas ⁽²⁾. Elles varient légèrement avec la longueur d'onde, suivant une loi sensiblement linéaire, comme le montre le tableau suivant, relatif à l'un des écrans utilisés.

TABLEAU II

Ecran photographique n° 2.

λ en Å	3 500	4 000	4 500	5 000	5 500
Densité . . .	0,45	0,43	0,40	0,38	0,36

Cette variation n'est pas négligeable ; j'en ai tenu compte lorsque la comparaison portait sur des bandes de longueur d'onde très différentes.

Les clichés ont été étudiés à l'aide du microphotomètre de Fabry et Buisson. Les sept spectres auxiliaires photographiés sur chaque cliché (planche I, fig. 1) fournissent, pour chaque longueur d'onde, les données qui permettent de tracer les courbes de noircissement de la plaque photographique pour les longueurs d'onde choisies. Si l'on veut donner à ces

(1) La lampe à filament de tungstène servant aux déterminations photométriques est elle-même munie d'une fenêtre de quartz. Son filament est intercalé dans l'une des branches d'un pont de Wheatstone, ce qui permet de maintenir entre ses extrémités une différence de potentiel constante

(2) G. DÉJARDIN et D. CAVASSILAS. *Rev. Opt.*, 17 (1938), 41-60.

courbes de noircissement l'échelle d'intensité commune qu'exigent les opérations de photométrie hétérochrome, il faut en outre connaître avec précision la répartition énergétique de la lumière émise par la source qui sert d'étalon. On détermine pour cela la température de brillance du filament de la lampe au moyen d'un pyromètre optique à disparition de filament. On en déduit la température de couleur et la courbe d'énergie.

Les déterminations spectrophotométriques, effectuées par comparaison avec la source étalon, ne font nullement intervenir la transmission spectrale des appareils dispersifs. Par contre, pour les spectres continus, il a été nécessaire de tenir compte de la dispersion des spectrographes et de multiplier les intensités mesurées par un facteur de réduction facile à calculer.

En résumé, l'ensemble de ces opérations fournit tous les éléments nécessaires à la construction d'un faisceau de courbes de noircissement, qui permettent de comparer entre elles les intensités correspondant à des radiations de longueurs d'onde plus ou moins différentes.

CHAPITRE II

Fonctions d'excitation des bandes du deuxième groupe positif et du premier groupe négatif de la molécule d'azote.

1. Recherches antérieures. — L'évolution des bandes des divers systèmes de la molécule d'azote, en fonction de l'énergie des électrons excitateurs, a déjà fait l'objet de nombreux travaux.

Dès 1916, R. Seeliger ⁽¹⁾ signale qu'avec des électrons lents le deuxième groupe positif $N_2(2P)$ est excité beaucoup plus fortement que le système négatif N_2^+ , tandis que l'inverse se produit avec des électrons plus rapides. A ce point de vue, les premières observations systématiques et méthodiques sont dues à A. E. Lindh (1931) ⁽²⁾. Pour le système négatif, il observe une fonction d'excitation présentant trois maxima vers 80, 160 et 270 V. ; ce résultat, contraire à toute prévision, est vraisemblablement dû, comme Lindh le suggère lui-même, à des imperfections expérimentales (réflexions multiples des électrons sur les parois du cylindre collecteur).

Les déterminations publiées peu après par O. Thieme ⁽³⁾ semblent plus satisfaisantes. Elles conduisent à une fonction d'excitation présentant un maximum aigu vers 16 V. pour la bande $N_2(2P)\lambda, = 3\,998\text{ Å}$, et un seul maximum aplati vers 150 V. pour la bande $N_2^+, \lambda = 4\,278\text{ Å}$, en accord qualitatif

⁽¹⁾ R. SEELIGER. *Phys. Zeit.*, **16** (1916), 55-67.

⁽²⁾ A. E. LINDH. *Zeit. f. Phys.*, **67** (1931), 67-74.

⁽³⁾ O. THIEME. *Zeit. f. Phys.*, **78** (1932), 412-422

avec les résultats connus pour les raies atomiques de triplets et simplets ⁽¹⁾.

Les résultats relatifs aux bandes $N_2(2P)$ sont confirmés par les mesures récentes de O. Hermann ⁽²⁾, mais il n'en est pas ainsi pour les bandes négatives, dont l'intensité passerait par un maximum au voisinage de 50 V., et non vers 150 V.

O. Hermann tente d'expliquer ce désaccord de la manière suivante : dans certaines conditions d'utilisation du tube électronique, il apparaît, à la place des bandes N_2^+ et particulièrement de $4\,278\text{ \AA}$, un nouveau système de bandes dégradées vers le rouge, qui se superpose au premier et fausse ainsi les mesures faites sur la bande négative $\lambda = 4\,278\text{ \AA}$, sans affecter celles qui portent sur les bandes positives. Par suite de la faible dispersion des clichés, les résultats de Thieme auraient été perturbés par ces bandes imputables à la présence d'impuretés. Ces dernières pourraient, d'après Hermann, être attribuées à l'action chimique de l'azote sur les oxydes des cathodes utilisées.

Au cours de mes recherches, j'ai eu l'occasion d'observer la présence de telles particularités; lorsque le tube électronique n'avait pas été suffisamment dégazé. Toutefois, comme j'utilisais alors des cathodes de tungstène pur, l'explication proposée par Hermann ne peut être prise en considération ⁽³⁾. L'examen détaillé de mes spectrogrammes m'a permis de conclure qu'il s'agit simplement des bandes de l'oxyde de carbone ionisé (CO^+), dont l'une $4\,276\text{--}4\,253\text{ \AA}$ se superpose bien à la bande négative $\lambda = 4\,278\text{ \AA}$. D'autre part, comme

⁽¹⁾ La fonction d'excitation des raies de triplets présente un maximum très aigu, tandis que celle des raies de simplets possède un maximum aplati correspondant à des valeurs beaucoup plus élevées du potentiel accélérateur. Les bandes $N_2(2P)$ résultant de la transition $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$ sont à rapprocher des raies de triplets, tandis que les bandes $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ de la molécule ionisée correspondent au contraire aux raies de simplets.

⁽²⁾ O. HERMANN. *Ann. der. Phys.* [5], 25 (1936), 166-184.

⁽³⁾ R. BERNARD. *Journ. Phys.*, 7 (1936), 158-159 S.

l'examen des spectrogrammes reproduits dans l'article de Thieme ne révèle nullement la présence des bandes étrangères incriminées, on est en droit de se demander si les résultats de O. Hermann sont vraiment plus corrects que les précédents.

2. Etude spectrophotométrique des bandes $N_2(2P)$ et N_2^+ . — Il m'a donc semblé nécessaire d'effectuer de nouvelles expériences à l'aide du dispositif décrit dans le chapitre premier.

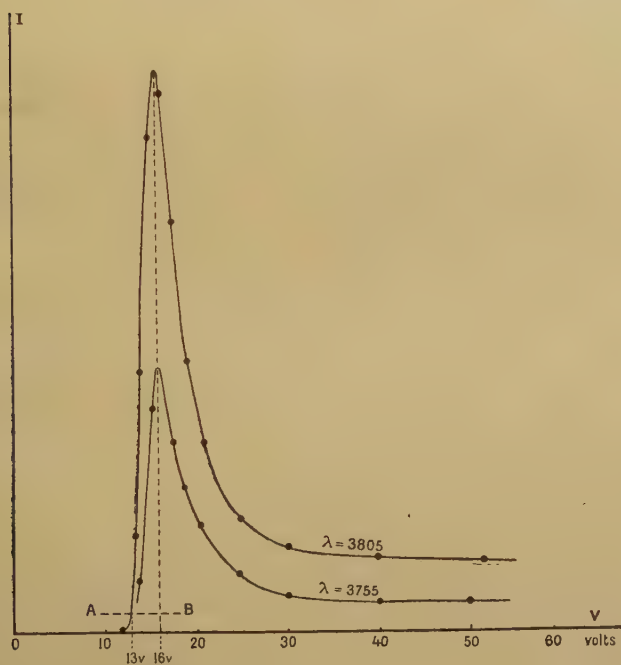


Fig. 6.

Les électrons excitateurs étaient accélérés par des différences de potentiel progressivement croissantes et comprises entre 14 et 300 V. On enregistrait, sur la même plaque, le spectre de

la luminosité localisée dans la région de champ nul grille-anode, et celui d'une lampe à filament de tungstène dont le rayonnement était affaibli dans des rapports connus à l'aide de filtres appropriés (planche I, fig. 1). Dans ces conditions, il était facile de construire, pour chaque longueur d'onde, la courbe de noircissement correspondante et d'en déduire les intensités relatives des diverses bandes.

Les déterminations relatives aux bandes $N_2(2P)$ ont confirmé purement et simplement les résultats antérieurs : la fonction d'excitation (fig. 6) présente un maximum aigu vers 16 V.; en outre, elle devient pratiquement indépendante du potentiel accélérateur au delà de 30 V. On constate au contraire que la fonction d'excitation des bandes N_2^+ , déduite des mêmes séries d'expériences, est très mal définie. En particulier, le maximum de la courbe obtenue se déplace entre 50 et 150 V. Un examen plus attentif des conditions expérimentales met en évidence les faits suivants ⁽¹⁾ :

1° Lorsque la pression du gaz est notable, de l'ordre du dixième de millimètre, la fonction d'excitation passe par un maximum vers 150 V.

2° Si la pression du gaz est faible, comprise entre 1/100 et 1/1 000 de millimètre, le maximum de la courbe apparaît sensiblement vers 48 V.

3° En opérant sous des pressions intermédiaires, il est possible de suivre le passage d'un type de courbe à l'autre. Ce passage a lieu assez brusquement, mais toutefois sans discontinuité. Ainsi, pour une pression de 0 mm. 025 de mercure, le maximum s'observe encore vers 50 V.; il se manifeste déjà vers 100 V. pour 0 mm. 03 et atteint 140 V. lorsque la pression dépasse 0 mm. 036. En un mot, le passage rapide d'un type à l'autre a lieu pour une valeur de la pression voisine de 0 mm. 03.

(1) R. BERNARD. *C. R.*, 204 (1937), 488-490.

3. *Interprétation des faits expérimentaux.* — Il est intéressant de calculer, pour cette pression, le libre parcours moyen des électrons et de le comparer aux dimensions des électrodes du tube. En remarquant que la vitesse des électrons est toujours au moins mille fois supérieure à celle des molécules N_2 et que, d'autre part, le diamètre de l'électron est négligeable devant celui de la molécule (rapport 10^{-6}), on peut admettre que le libre parcours moyen est donné par l'expression :

$$l = \frac{4}{\pi \sigma^2 n} .$$

Dans cette formule, n désigne le nombre des molécules N_2 par centimètre cube, pour la pression et la température considérées, et σ le diamètre de la molécule. Dans le cas actuel ($p = 0 \text{ mm. } 03$, $t = 50^\circ \text{ C.}$, $\sigma = 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$) on trouve sans difficulté :

$$n = 3 \cdot 10^{13} \quad \text{et} \quad l = 14 \text{ mm. } 8.$$

Il est curieux de constater que ce nombre est voisin du diamètre de l'anode collectrice (14 mm.). *La fonction d'excitation change donc de type lorsque le libre parcours moyen des électrons devient égal à la distance des électrodes du tube utilisé.*

Ces observations permettent d'expliquer très simplement les anomalies observées précédemment :

1° Pour les très faibles pressions, le libre parcours moyen est grand par rapport aux dimensions des électrodes. Chaque électron rencontre au plus une molécule avant d'atteindre l'anode. Dans ces conditions, on détermine la fonction d'excitation vraie, qui présente un maximum vers 48 V. (fig. 7).

2° Lorsque la pression est plus élevée, l'électron subit en général plusieurs chocs dans l'espace compris entre le filament et la plaque. Si l'énergie conservée par l'électron après la collision dépasse 18,87 eV., la molécule qu'il rencontre

ensuite pourra être ionisée par le choc et portée au niveau $N_2^+(^2\Sigma_u^+)$, d'où elle retombera au niveau $N_2^+(^2\Sigma_g^+)$ en émettant une composante du système négatif. L'intensité des bandes N_2^+ , mesurée expérimentalement, doit donc être considérée comme la somme des intensités correspondant à l'excitation

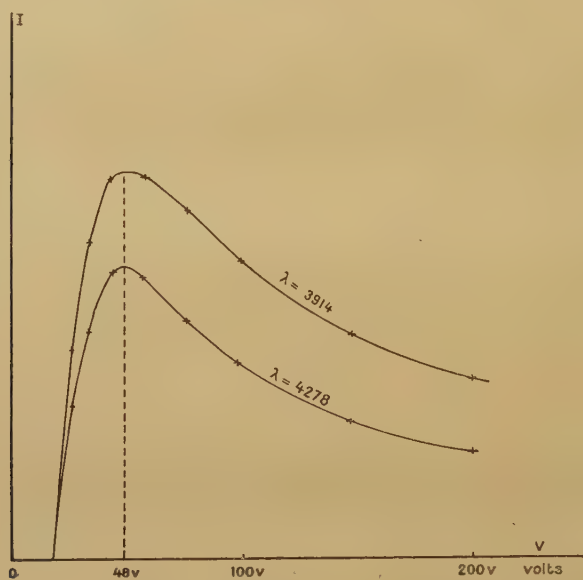


Fig. 7.

de plusieurs molécules par le même électron. En d'autres termes, il faut, pour expliquer ces intensités, faire intervenir des électrons ayant des énergies :

$$V; V - 18,9; V - 2 \times 18,9; V - 3 \times 18,9; \dots; \\ V - m \times 18,9 \text{ eV.}$$

Dans le calcul de l'effet global, il faut naturellement tenir compte du fait que tous les électrons ayant subi le $m^{\text{ième}}$ choc ne participent pas nécessairement au $(m + 1)^{\text{ième}}$; en effet,

un certain nombre d'entre eux peuvent être, dans l'intervalle, captés par l'anode. Sur la figure 8 les fonctions d'excitation des bandes produites au cours de ces chocs successifs, sont représentées en tenant compte de l'observation précédente (On a admis qu'entre deux chocs, le quart des électrons res-

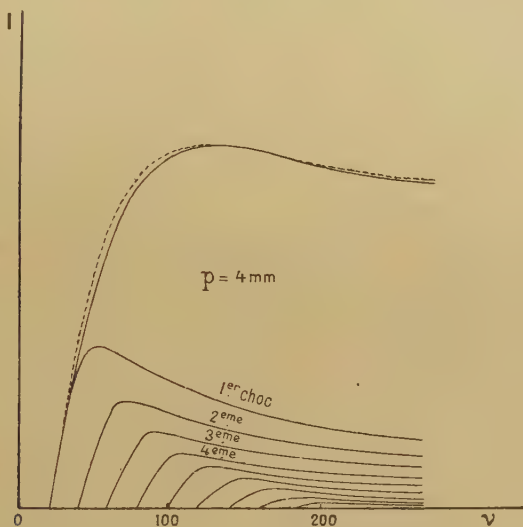


Fig. 8.

tants était collecté par l'anode). La courbe en trait plein représente la fonction d'excitation résultante. Sur le même diagramme, la fonction d'excitation expérimentale obtenue pour une pression de 4 mm. a été tracée en pointillé. La concordance est très satisfaisante et le déplacement du maximum vers les potentiels élevés s'explique ainsi simplement.

3° Les pressions intermédiaires sont celles pour lesquelles le libre parcours moyen des électrons est de l'ordre de grandeur des dimensions des électrodes. Dans ces conditions, certains électrons atteignent la plaque après un seul choc ; d'autres, au contraire, subissent des collisions multiples. La

fonction d'excitation obtenue expérimentalement résulte encore de la superposition des fonctions correspondant à ces deux modes d'excitation. Dans l'un et l'autre cas, l'intensité du rayonnement produit est évidemment proportionnelle au

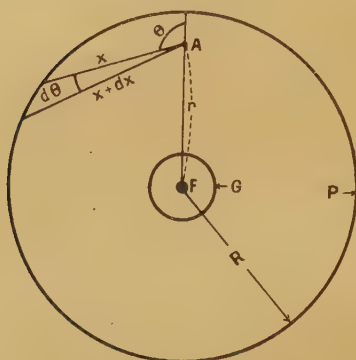


Fig. 9.

nombre des électrons excitateurs. Afin d'interpréter les variations observées, il est indispensable de connaître, pour chaque pression, le nombre des électrons qui excitent la luminescence, soit par chocs simples, soit par chocs multiples.

Désignons par n le nombre des électrons diffusés dans l'angle $d\theta$, après un premier choc ayant lieu

en A (fig. 9). La distance que ces électrons doivent parcourir pour atteindre l'anode est comprise entre x et $x + dx$. Auparavant, certains d'entre eux subissent un deuxième choc; ce sont ceux dont le libre parcours est inférieur à x . Il est facile d'évaluer leur nombre relatif d'après la formule exponentielle classique :

$$(1) \quad dn_x = \frac{n}{l} \cdot E^{-\frac{x}{l}} \cdot dx$$

en désignant par n le nombre total des particules, par dn_x le nombre de celles dont le libre parcours est compris entre x et $x + dx$, et par l le libre parcours moyen. Il suffit alors d'intégrer l'expression précédente entre 0 et x pour obtenir le nombre n_x des électrons dont le libre parcours vrai est inférieur à x , c'est-à-dire le nombre de ceux qui subissent un deuxième choc :

$$(2) \quad n_x = \int_0^x \frac{n}{l} \cdot E^{-\frac{x}{l}} \cdot dx = n \left[1 - E^{-\frac{x}{l}} \right].$$

Pour tirer parti de cette relation, il reste à évaluer n , qui dépend évidemment de l'angle de diffusion, c'est-à-dire de x , mais aussi de la position du premier choc A, c'est-à-dire de la distance $OA = r$. D'une façon très générale nous pouvons écrire :

$$(3) \quad n = f(x, r) \cdot dx \cdot dr$$

L'expression (2) devient alors :

$$(4) \quad n_x = f(x, r) \left[1 - E^{-\frac{x}{l}} \right] dx \cdot dr$$

et le nombre total ν des électrons subissant un deuxième choc avant d'atteindre la plaque est finalement donné par l'intégrale :

$$(5) \quad \nu = \int_0^{2R} \int_0^R f(x, r) \left[1 - E^{-\frac{x}{l}} \right] dx \cdot dr$$

étendue à tout le volume occupé par la luminescence.

Cette relation n'offre malheureusement qu'un intérêt limité, par suite de l'impossibilité d'explicitier la fonction $n = f(x, r)$; celle-ci dépend non seulement de la répartition des électrons diffusés autour du point d'impact, mais aussi de la forme des électrodes. Il convient donc de se placer à un point de vue approximatif et, en quelque sorte, schématique, afin de pouvoir interpréter seulement l'allure générale des courbes expérimentales.

Ainsi, au lieu d'envisager une distribution continue des distances x que doivent parcourir les électrons pour atteindre la plaque, nous admettons que les électrons diffusés se répartissent en deux groupes seulement ; le premier contenant des électrons ($3/4$ du nombre total) ayant à franchir seulement 7 mm. et le second contenant des électrons ($1/4$ du

nombre total) ayant à parcourir une distance double, 14 mm. (diamètre de l'anode) (1).

Utilisons d'abord cette « image » dans le cas où la pression est égale à 0 mm. 036 de mercure, ce qui correspond à un libre parcours moyen de 12 mm. 5. Considérons, par exemple, 1 000 électrons diffusés après le premier choc, parmi

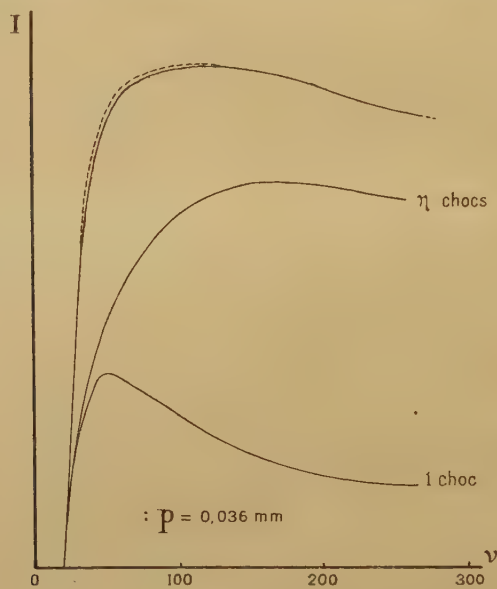


Fig. 10.

lesquels 750 doivent parcourir 7 mm. ($x/l = 7/12,5 = 0,56$) avant d'atteindre l'anode. Parmi ces derniers, ceux qui subissent un deuxième choc sont, d'après (2), au nombre de :

$$(6) \quad n'_x = 750 (1 - E^{-0,56}) = 320.$$

(1) On a choisi ces rapports, de préférence à d'autres, simplement parce qu'ils permettent d'interpréter assez exactement les résultats expérimentaux.

De même, parmi les 250 du deuxième groupe ($x/l = 14/12 = 1,12$), le nombre de ceux qui n'atteignent pas directement l'anode est :

$$(7) \quad n_x'' = 250(1 - E^{-1,12}) = 175.$$

Au total, sur les 1 000 électrons diffusés, $320 + 175 = 495$, soit environ la moitié du nombre total, subiront un

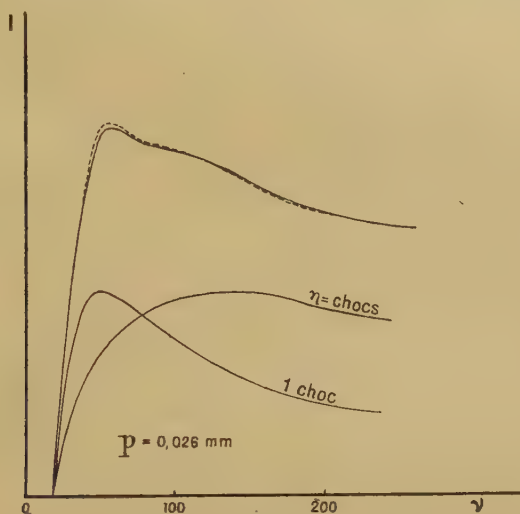


Fig. 11.

deuxième choc. En d'autres termes, des électrons en nombres égaux participent à chaque mode d'excitation. On retrouve ainsi avec une très bonne approximation l'allure de la fonction d'excitation déterminée expérimentalement (fig. 10).

Dans le cas où la pression de l'azote devient égale à 0 mm. 025 de mercure, le libre parcours moyen ayant alors pour valeur 18 mm., on trouve que sur 1 000 électrons, 360 subissent un second choc, soit environ $1/3$ du nombre total. La courbe théorique, tracée en adoptant la valeur pré-

cédente, coïncide pratiquement avec celle qui représente la fonction d'excitation déterminée expérimentalement. Le maximum secondaire observé vers 110 V. s'explique donc immédiatement par l'influence des chocs multiples (fig. 11).

En résumé, *la fonction d'excitation vraie des bandes négatives de l'azote présente bien un maximum vers 48 V.* ⁽¹⁾. Pour la déterminer expérimentalement, il est indispensable d'opérer sous des pressions très faibles, telles que le libre parcours moyen des électrons soit grand par rapport aux dimensions des électrodes de l'appareil. Lorsque la pression du gaz augmente progressivement, la fonction d'excitation se modifie et son maximum se déplace vers 150 V. Les diverses phases de cette évolution s'interprètent d'ailleurs parfaitement, en tenant compte des chocs électroniques multiples, dont l'importance augmente lorsque la pression croît.

⁽¹⁾ Ce résultat est en bon accord avec les observations postérieures de F. Bundy (*Phys. Rev.*, **52**, (1937), 698-702), mais cet expérimentateur semble ignorer les travaux de O. Thieme et O. Hermann et croire que je n'ai pu travailler sous une pression assez basse pour observer la fonction d'excitation vraie (fig. 7).

CHAPITRE III

Evolution relative des systèmes $N_2(^2P)$ et N_2^+ excités par chocs électroniques ; application à l'aurore boréale.

1. Limites de validité des résultats acquis. — Nous avons confondu jusqu'ici, dans l'étude expérimentale des fonctions d'excitation (fig. 6 et 7), l'intensité totale d'une bande avec l'intensité de la tête correspondante. La validité des résultats relatifs à une bande donnée ($\lambda = 3914$, par exemple) et leur extension aux autres bandes du même système, reste donc subordonnée à la vérification des hypothèses suivantes :

1° L'intensité relative des composantes de rotation d'une bande est indépendante de la vitesse des électrons excitateurs.

2° Les chocs électroniques ne perturbent pas non plus l'état vibratoire des molécules.

On sait que les molécules non excitées d'un gaz en équilibre thermique se répartissent entre les divers niveaux de rotation suivant une fonction exponentielle de la température. Cette propriété se trouve conservée pour les molécules excitées, pourvu que l'énergie de rotation ne soit pas affectée par le mode d'excitation utilisé ; les intensités relatives des composantes d'une bande dépendent alors uniquement de la température de la source.

Ces conditions doivent être souvent réalisées, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par les nombreuses déterminations correctes de la température d'une source effectuées d'après la

distribution spectrale énergétique de son rayonnement ⁽¹⁾. Cependant, dans certains cas, il est réellement impossible de définir une température d'émission en se basant sur les données spectroscopiques ⁽²⁾. En général, ces exceptions correspondent à des modes d'excitation complexes, faisant intervenir soit des associations ou dissociations moléculaires, soit des chocs de particules lourdes (ions, molécules étrangères ou atomes excités) ⁽³⁾.

Au contraire l'excitation par choc électronique pur ne modifie pas l'énergie de rotation des molécules excitées. Pour les bandes du deuxième groupe positif de l'azote, G. O. Langstroth a vérifié qu'il en est bien ainsi ⁽⁴⁾. Le tableau III reproduit d'après son mémoire, montre que les mesures portant sur la tête ou sur toute la bande sont équivalentes, abstraction faite des erreurs expérimentales.

TABLEAU III

Bande N ₂ (2P) $\lambda =$. .	3 371	3 577	3 805	3 998
Intensité de la tête . .	73,8	27,4	42,0	20,0
Intensité totale. . .	71,8	28,6	42,0	18,0

Pour la bande N₂(2P) (0,3), $\lambda = 4\,059$, et pour diverses valeurs du potentiel d'excitation, j'ai moi-même pu constater que la répartition des composantes de rotation est indépendante de l'énergie des chocs (tableau IV).

⁽¹⁾ Voir à ce sujet : W. JEAUVONS. *Report on Band-spectra* (1932), 45 et 46.

⁽²⁾ W. JEAUVONS. *Loc. cit.*, 139.

⁽³⁾ O. OLDENBERG. *Phys. Rev.*, **37** (1931), 194-201 et **46** (1934), 210-215, voir aussi le chap. V.

⁽⁴⁾ G. O. LANGSTROTH. *Proc. Roy. Soc. London, A.*, **150** (1935), 371-381.

TABLEAU IV

Potentiel exciteur en volts	20	30	50	100	150
Intensité de la tête .	98	96	93	93	92
Intensité totale de la bande.	98	93	92	91	95

Des observations analogues ont été faites par J. Aars⁽¹⁾ sur les bandes du premier groupe négatif N_2^+ . Il est donc parfaitement légitime de caractériser, comme nous l'avons fait précédemment, l'intensité d'une bande appartenant à l'un des systèmes N_2^+ ou $N_2(2P)$ par l'intensité de la tête correspondante.

De son côté, O. Hermann⁽²⁾ a examiné très soigneusement l'influence de l'énergie des électrons excitateurs sur l'état vibratoire des molécules d'azote neutres et ionisées. En faisant varier les vitesses électroniques entre 15 et 200 V., il n'a pu mettre en évidence aucune modification systématique de l'énergie vibratoire des molécules excitées. En d'autres termes, les bandes d'un même système subissent une évolution parallèle. Il est donc possible, lorsque l'excitation est d'origine électronique, d'étendre au système complet les observations faites sur l'une des bandes qui le constituent.

2. Evolution relative des systèmes $N_2(2P)$ et N_2^+ . — Lorsqu'on examine une série de spectres des bandes de l'azote obtenus sous des potentiels accélérateurs variés, on constate immédiatement les faits suivants :

1° Les bandes du deuxième groupe positif apparaissent quand l'énergie électronique dépasse 12 eV.

(1) J. AARS. *Annalen der Phys.*, **1** (1929), 216-228.

(2) O. HERMANN. *Annalen der Phys.* [5], **25** (1936), 166-184.

2° Le système négatif se développe à partir de 19 V. environ.

3° Les bandes N_2^+ , qui sont les plus faibles pour les tensions inférieures à 20 V, deviennent ensuite les plus intenses.

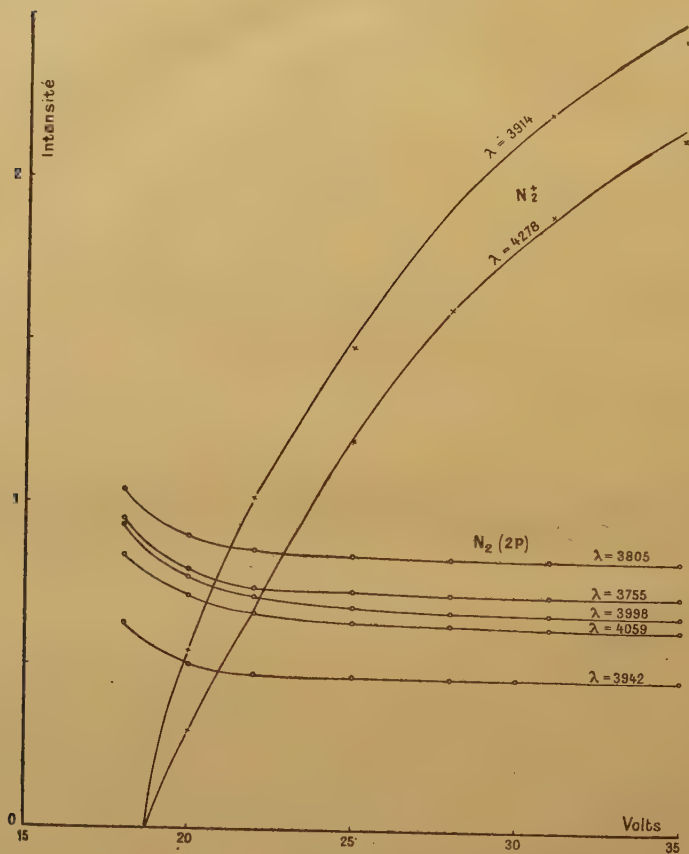


Fig. 12.

La connaissance des fonctions d'excitation permet d'examiner avec précision ces variations relatives. Etudions comparativement, par exemple, la bande négative $\lambda = 3914 \text{ \AA}$ et

la bande positive $\lambda = 4\,059\text{ \AA}$. Leur évolution relative se manifeste clairement sur le diagramme de la figure 12, où les deux fonctions d'excitation ont été reproduites avec une échelle commune d'intensité, les ordonnées donnant les logarithmes des intensités. Sur ce diagramme, on constate qu'à

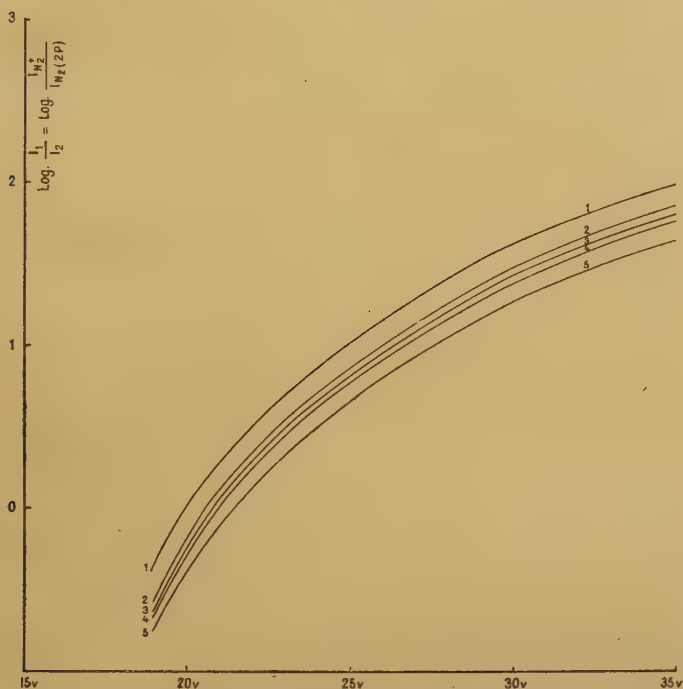


Fig. 13. — Les courbes nos 1, 2, 3, 4, 5, représentent les variations, en fonction du potentiel accélérateur, de l'expression

$$\text{Log} \frac{I_{3914}}{I_{N_2(2P)}} \text{ pour les bandes } N_2(2P) \lambda = 3\,942\text{ \AA}, 4\,059\text{ \AA}, 3\,998\text{ \AA},$$

$$3\,755\text{ \AA} \text{ et } 3\,805\text{ \AA}.$$

chaque potentiel accélérateur correspond un rapport d'intensité I_{3914}/I_{4059} bien défini, dont le logarithme est égal à la différence des ordonnées des deux courbes.

Il peut d'ailleurs être avantageux, en vue d'applications ultérieures, de porter directement en ordonnées le logarithme du rapport :

$$\frac{I_{N_2^+}}{I_{N_2(2P)}} \text{ (fig. 13).}$$

En effet, si l'on considère une source lumineuse émettant les bandes de l'azote sous l'influence de chocs avec des électrons de vitesse bien définie, d'après la figure 13, à chaque vitesse électronique correspond un certain rapport $I_{N_2^+}/I_{N_2(2P)}$ et réciproquement chaque rapport $I_{N_2^+}/I_{N_2(2P)}$ peut servir à caractériser l'énergie des électrons excitateurs.

3. Potentiel d'excitation de l'aurore boréale. — Les travaux de Birkeland ⁽¹⁾, Störmer ⁽²⁾ et Vegard ⁽³⁾, conduisent à admettre que l'aurore boréale prend naissance sous l'action d'électrons solaires qui, parvenant au voisinage de la terre, viennent s'enrouler autour des lignes de force du champ magnétique terrestre. S'il en est ainsi, on doit pouvoir reproduire la lumière aurorale, au moins dans ses grandes lignes, en faisant traverser de l'air raréfié par un flux d'électrons de vitesse convenable. L. Vegard et J. Aars ⁽⁴⁾ ont en effet constaté que le spectre obtenu en excitant la luminescence de l'azote par un faisceau cathodique lent (quelques centaines de volts) présente de grandes analogies avec celui de l'aurore polaire.

Utilisant la méthode d'excitation par choc électronique, il m'a été possible, dans des conditions simples et faciles à contrôler, de donner à l'analogie reconnue par Vegard un caractère quantitatif. Les rapprochements ont porté sur deux bandes négatives et cinq bandes positives auxquelles

⁽¹⁾ K. BIRKELAND. *Arch. Sc. Phys.*, **1** (1896), 497-512.

⁽²⁾ C. STÖRMER. *Arch. f. Math. og Naturv.*, **28** (1906), 2 et *Arch. Sc. Phys. et Nat. Genève*, **24** (1907).

⁽³⁾ L. VEGARD. *Geofys. Publ.*, **9** (1932), 11.

⁽⁴⁾ L. VEGARD. *Geofys. Publ.*, **10** (1932), 4.

Vegard ⁽¹⁾ attribue, dans l'aurore, les intensités relatives suivantes :

TABLEAU V

Bandes négatives	Int.	Bandes positives	Int.
4 278 Å	100	4 059 Å	14
3 914	200	3 998	15
		3 942	10
		3 805	20
		3 755	17

Considérées individuellement, ces valeurs permettent, d'après les courbes de la figure 13, de calculer les énergies correspondantes des électrons auroraux. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Bandes $N_2(2P) \lambda =$	$\log \frac{I_{3914}}{I_{N_2(2P)}}$	Potentiel d'exc.	$\log \frac{I_{4278}}{I_{N_2(2P)}}$	Potentiel d'exc.
4 059 Å	1,15	26,9 V	0,85	27 V
3 998	1,12	27	0,82	27,1
3 942	1,30	26,8	1,00	26,9
3 805	1,00	27,3	0,70	27,4
3 755	1,07	27	0,77	27,2

Les potentiels correspondant aux dix rapports d'intensité s'échelonnent entre 26,8 et 27,4 V., autour d'une valeur moyenne de 27 V. Si l'on tient compte des nombreuses causes d'erreur qui interviennent dans l'application de la méthode, ces valeurs obtenues pour les énergies électroniques doivent être considérées comme parfaitement concor-

(1) L. VEGARD, *Ceophys. Publ.*, **10** (1932), 4.

dantes ⁽¹⁾. Ce résultat est important à deux points de vue :

1° Il révèle, tout au moins pour certaines manifestations aurorales (aurores brillantes où la coloration verte prédomine), l'origine électronique du phénomène. Dans ce cas, l'énergie moyenne des corpuscules excitateurs serait voisine de 27 eV. Cette valeur peut sembler bien faible, car elle correspond, en effet, à une vitesse de 3 000 km. très inférieure à celle que devrait posséder un électron pour atteindre les couches atmosphériques où l'on observe le phénomène. Par contre, la vitesse calculée serait parfaitement vraisemblable s'il s'agissait d'une vitesse-limite atteinte par les électrons vers la fin de leur parcours, dans la région de brillance maximum.

2° Il montre que la répartition des bandes de l'azote dans le spectre de l'aurore est, comme dans le rayonnement du tube électronique, de nature purement thermique :

$$\left(I = K.E^{-\frac{W}{kT}} \right) \text{ (2).}$$

Ce fait est très important à signaler, car il justifie pleinement les tentatives de Vegard pour déterminer la température de la région aurorale, en se basant sur les intensités relatives des têtes P et R des bandes négatives.

Toutefois, les résultats précédents et les conclusions qu'on peut en tirer doivent être acceptés sous certaines réserves. En effet, les spectrographes utilisés par Vegard et par moi-même, sont trop différents pour que les mesures photométriques effectuées avec ces deux instruments soient rigoureusement comparables.

Afin de pouvoir appliquer la méthode dans de meilleures

(1) La même méthode, appliquée à d'autres sources (lampes à luminescence contenant un mélange d'azote et d'argon, azote actif) conduirait au contraire à des valeurs du potentiel tout à fait discordantes.

(2) R. BERNARD, *C. R.*, 204 (1937), 993-995.

conditions, j'ai fait construire, sur les indications de M. A. Arnulf ⁽¹⁾, un spectrographe très lumineux ($f = 1$) et suffisamment dispersif ($f = 10$ cm.). Au cours d'un séjour à l'observatoire de Tromsø (hiver 1937-1938), je me suis servi de cet instrument pour obtenir une centaine de spectres auroraux, en même temps que les spectres d'étalonnage permettant les mesures photométriques. Le même appareil a été utilisé ensuite au laboratoire, pour photographier les bandes de l'azote excitées par des électrons d'énergie croissante, de manière à effectuer une nouvelle détermination de la fonction d'excitation. Dans de telles conditions, la dispersion et la transmission du spectrographe n'entrent plus en ligne de compte, puisque ces facteurs influent également sur les divers rayonnements étudiés. L'étude des nombreux documents rassemblés jusqu'ici n'est pas encore achevée, mais l'examen sommaire des nouveaux clichés obtenus peut déjà permettre d'affirmer que le spectre des aurores intenses est bien du type électronique.

(1) A. ARNULF et B. LYOT. *6^e Réunion Inst. Opt.* (1936), 24-32

CHAPITRE IV

Potentiels d'excitation des principaux niveaux d'énergie de la molécule d'azote neutre ou ionisée.

1. Niveaux d'énergie de la molécule ionisée. — La molécule ionisée N_2^+ possède deux niveaux d'énergie principaux : le niveau fondamental $X'^2\Sigma_g^+$ et le niveau excité $B'^2\Sigma_u^+$ (fig. 14). L'intervalle de ces deux niveaux (3,156 eV.) se déduit de la limite du système des bandes négatives N_2^+ , il est donc connu avec précision. D'autre part, trois méthodes (étude de la limite d'une série de Rydberg, spectrographie de masse, choc électronique) ont permis de situer le niveau $N_2^-(^2\Sigma_g^+)$ à 15,6 V. environ au-dessus du niveau fondamental $N^2(X'^1\Sigma_g)$ de la molécule neutre. Elles ont fourni en effet les résultats suivants :

Mulliken, Hopfield ⁽¹⁾ : 15,51 V.

Tate, Smith, Vaughan ⁽²⁾ : 15,65 V.

De Hemptinne et Savard ⁽³⁾ : 15,6 V.

Pour le calibrage des tubes électroniques utilisés dans mes recherches, j'ai été amené à mesurer divers potentiels d'ionisation bien connus (Hg, A. Kr) (chap. premier, p. 11). Dans certaines conditions de fonctionnement du tube élec-

⁽¹⁾ R. S. MULLIKEN *Rev. Mod. Phys.*, **4** (1932), 1 ; *Phys. Rev.*, **46** (1934), 144-146.

⁽²⁾ A. L. VAUGHAN. *Phys. Rev.*, **38** (1931) ; J. T. TATE, et P. T. SMITH *ibid.*, 1687-1695 et **39** (1932), 270-277.

⁽³⁾ M. DE HEMPTINNE et J. SAVARD. *Journ. de Phys.* [7], **6** (1935), 499-506.

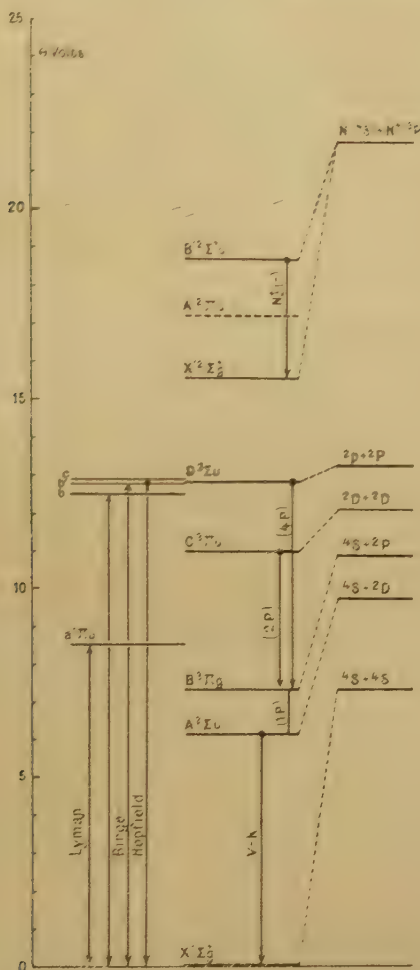


Fig. 14. — Les énergies de dissociation des divers états électroniques de la molécule d'azote sont représentées sur la partie droite du schéma.

tronique (cathode de tungstène thorié), aucune correction ne devait être appliquée au potentiel accélérateur, tel qu'il était mesuré par les voltmètres, comme le montrent la figure 5 et le tableau VII :

TABLEAU VII

Potentiel d'ionisation observé		Valeur correcte
Hg	10,4 V	10,39 V
Kr	14	13,94
A	15,7	15,69

Avec le même dispositif, j'ai obtenu, pour le potentiel d'ionisation de la molécule d'azote, la valeur 15,6 V. à $\pm 0,1$ V. près, en excellent accord avec les données antérieures (voir fig. 14). Le résultat obtenu par R. S. Mulliken : 15,51 V., à partir des données spectroscopiques, est probablement le plus correct. Si l'on adopte ce nombre, le potentiel du niveau $B'^2\Sigma_u^+$ se trouve fixé à $15,51 + 3,156 = 18,67$ V., valeur confirmée par les observations directes⁽¹⁾.

L'existence d'un troisième niveau $A'^2\Pi_u^+$ est révélée par les perturbations que ce niveau introduit dans les bandes $B'^2\Sigma_g^+ \rightarrow X'^2\Sigma_g^+$ de N_2^+ , mais sa position n'a pu être fixée avec certitude. M. de Hemptinne et J. Savard⁽¹⁾ ont observé dans l'azote un potentiel critique situé vers 17,2 V. En l'absence d'une autre interprétation possible, ces expérimentateurs ont admis que ce potentiel correspondait à l'excitation du niveau $A'^2\Pi_u^+$. Quelques arguments sont en faveur de cette hypothèse.

1° La molécule CO^+ , qui renferme également 13 électrons, possède des niveaux $^2\Sigma_g^+$, $^2\Pi_u^+$ et $^2\Sigma_g^+$ disposés de la même manière que les niveaux connus ou présumés de N_2^+ , ainsi que le montre le tableau suivant :

⁽¹⁾ M. DE HEMPTINNE et J. SAYARD, *Jour. de Phys.* [7], 6 (1935), 499-506.

TABLEAU VIII

Molécule	Différence d'énergie entre les niveaux		Rapport
	${}^2\Sigma_u^+$ et ${}^2\Sigma_g^+$	${}^2\Pi_u^+$ et ${}^2\Sigma_g^+$	
N_2^+	3,2 V	1,6 V	2
CO^+	5,6 V	2,5 V	2,25

2° Recknagel ⁽¹⁾ a prévu théoriquement, pour la position des trois niveaux, des potentiels critiques voisins de 16,6, 18 et 20,7 V. Les deux potentiels extrêmes sont trop élevés de 1 à 2 V. Il est donc bien conforme aux prévisions théoriques d'attribuer la valeur 17,2 V., au niveau $A'^2\Pi_u^+$ de l'azote.

3° D'après l'étude des perturbations du niveau $B'^2\Sigma_u^+$ par $A'^2\Pi_u^+$, Brons ⁽²⁾ a conclu que le niveau perturbateur $A'^2\Pi_u^+$ ($v=x$) doit posséder un quantum de vibration x compris entre 7 et 15. En acceptant la valeur 17,2 V pour $A'^2\Pi_u^+$ ($v=0$), on en déduit que le niveau perturbateur doit être le niveau $x=7\pm 1$ ⁽³⁾.

4° D'après Brons, la constante de rotation B_0 du niveau $A'^2\Pi_u^+$ ($v=0$) est voisine de 2,10 cm.^{-1} , du même ordre de grandeur que les constantes relatives aux autres niveaux : $B'^2\Sigma_g^+$ et $X'^2\Sigma_g^-$; soit : 2,07 ; 1,92 et 2,00 cm.^{-1} . Cependant aucune bande de transition entre le niveau $A'^2\Pi$ et les niveaux voisins n'a jamais été observée. L'objection est sérieuse, mais il convient cependant de remarquer que la transition $B'^2\Sigma_u^+ \rightarrow A'^2\Pi_u^+$ est interdite par la règle de sélection relative au nombre quantique l ($l=11$, impair dans les deux cas) ⁽⁴⁾.

(1) A. RECKNAGEL. *Zeit. f. Phys.*, 87 (1934), 375-398.

(2) H. H. BRONS. *Physica*, 1 (1934), 739-744.

(3) A. VAN DER ZIEL. *Physica*, 4 (1937), 373-378.

(4) W. JEAVONS. *Loc. cit.*, 113.

Au contraire, la transition $A'^2\Pi_g^+ \rightarrow X'^2\Sigma_g^+$ est possible ; elle est même probable en raison du faible écart des constantes B_0 pour ces deux niveaux. La différence d'énergie entre $B'^2\Pi_g^+$ et $X'^2\Sigma_g^+$, exprimée en nombre d'ondes, vaut : 13 000 cm.^{-1} . Il en résulte que la bande (0,0) du système ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ doit être recherchée au voisinage de 8 000 $\text{\AA}$, c'est-à-dire dans un domaine où les observations sont encore peu nombreuses. D'ailleurs, dans cette même région, la présence du premier système positif risque de gêner les observations. L'inexistence du système ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ n'est donc pas rigoureusement établie et l'on peut accepter provisoirement, pour le potentiel correspondant à $A'^2\Pi_g^+$, la valeur 17,2 V. proposée par Hemptinne et Savard.

2. Niveaux d'énergie de la molécule neutre. — Ces niveaux représentés sur la figure 14 sont reliés entre eux et au niveau fondamental, par les systèmes suivants :

$D^3\Sigma \rightarrow B^3\Pi$	4 ^e groupe positif $N_2(4P)$
$C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$	2 ^e groupe positif $N_2(2P)$
$B\Pi^3 \rightarrow A^3\Sigma$	1 ^{er} groupe positif $N_2(1P)$
$A^3\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$	Bandes de Vegard-Kaplan

Leur position est donc maintenant connue avec précision.

Cependant les bandes d'intercombinaison $A^3\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$ ont été découvertes récemment, ce qui explique le grand nombre des tentatives faites pour déterminer expérimentalement la position de l'un des niveaux A, B, C, ou D, généralement C. Les résultats relatifs à ce niveau sont rassemblés dans le tableau IX.

Les données spectroscopiques (bandes $A \rightarrow X$) permettent d'attribuer à $C^3\Pi$ une énergie de 11 eV. Il est donc surprenant de constater des écarts de 2 et même 3 V. entre les différentes déterminations qui, sauf celle de Weizel et Fischer, ont été effectuées par la méthode du choc électronique. Celle-ci consiste à photographier une série de spectres des bandes $N_2(2P)$, et à suivre leur évolution pour des valeurs décroissantes de la

tension appliquée, de manière à se rapprocher le plus possible du potentiel d'excitation. Dans ces conditions, une extrapolation est toujours nécessaire pour obtenir le point origine de la courbe qui représente la fonction d'excitation. C'est évidemment à la difficulté d'une telle opération qu'il faut attribuer les valeurs trop fortes fournies par cette méthode. Comme nous l'avons vu, la fonction d'excitation des bandes $N_2(2P)$ (fig. 6) présente un maximum aigu au voisinage de 16 V. Vers les faibles potentiels, elle décroît avec une très grande rapidité entre 16 et 13 V. En expérimentant sur de

TABLEAU IX

Auteurs	Potentiel d'excitation du niveau $C^3\Pi$ ($v = 0$)
L. et E. Bloch ⁽¹⁾	12,0 volts
D. C. Duncan ⁽²⁾	12,0 $\pm$ 0,5 V
H. Spöner ⁽³⁾	13,0 $\pm$ 0,3
L. S. Ornstein et G. O. Langstroth ⁽⁴⁾	13,4 $\pm$ 0,5
O. Thieme ⁽⁵⁾	13,3 $\pm$ 0,5
H. O. Kneiser ⁽⁶⁾	14,8 $\pm$ 0,4
W. Weizel et H. Fischer ⁽⁷⁾	10,9 $\pm$ 0,5
N. Thomson et S. E. Williams ⁽⁸⁾	13,16 $\pm$ 0,05

⁽¹⁾ L. et E. BLOCH: *C. R.*, 225, (1921), 173-175.
⁽²⁾ D. C. DUNCAN: *Astr. Jour.*, 62, (1925), 145-167.
⁽³⁾ H. SPÖNER: *Zeit. f. Phys.*, 34, (1925), 622-633.
⁽⁴⁾ L. S. ORNSTEIN et G. O. LANGSTROTH: *Proc. Amst. Ac. Sc.*, 36, (1933), 384-390.
⁽⁵⁾ O. THIEME: *Zeit. f. Phys.*, 79, (1932), 412-422.
⁽⁶⁾ H. O. KNEISER: *Annalen der Phys.*, 79, (1926), 597-609.
⁽⁷⁾ W. WEIZEL et H. FISCHER: *Zeit. f. Phys.*, 89, (1934), 283-285.
⁽⁸⁾ N. THOMSON et S. E. WILLIAMS: *Proc. Roy. Soc. London, A*, 147, (1934), 583-593.

l'azote atmosphérique convenablement débarrassé de traces d'oxygène, ou même sur de l'azote obtenu en décomposant de l'azide de sodium non spécialement purifié, l'intensité des bandes $N_2(2P)$ devient trop faible pour qu'on puisse suivre la fonction d'excitation au delà de la ligne AB (fig. 6). Dans

ces conditions, l'extrapolation presque linéaire à laquelle on est conduit pour déterminer l'origine de la courbe fait attribuer au niveau $C^3\Pi$ une énergie de 13 eV., dépassant de 2 eV. environ celle qui dérive de l'étude des bandes de Vegard-Kaplan.

3. Dilution de l'azote dans un gaz monoatomique léger : He ou Ne. — Après avoir expérimenté sur les mélanges azote-argon (voir chap. V), et pour étendre les observations aux autres gaz monoatomiques, j'ai été conduit à exciter par choc électronique de l'azote convenablement dilué dans l'hélium ou le néon ⁽¹⁾.

Avec de tels mélanges, pour des pressions d'azote comprises entre $1/20$ et $1/4$ de la pression totale (voisine du $1/100$ de millimètre), on observe un phénomène nouveau : les bandes $N_2(2P)$ qui, pratiquement, cessent d'être observables dans l'azote pur, lorsque la tension excitatrice devient inférieure à 13 V., sont encore excitées d'une façon très nette sous 12 V., en présence d'hélium ou de néon (planche II, fig. 1). Ces deux gaz se comportent d'ailleurs de la même manière ; leur action n'est nullement accompagnée des perturbations d'intensité constatées sous l'influence de l'argon. L'aspect des divers systèmes de la molécule neutre reste le même que dans le cas de l'azote pur. Tout se passe simplement comme si la probabilité d'excitation de chaque niveau était multipliée par un nombre élevé.

Des effets analogues ont été observés sur les autres systèmes de bandes. En particulier, en utilisant un potentiel de 10,5 V. on excite très fortement les bandes $N_2(1P)$ du premier groupe positif, sans la moindre trace des autres systèmes, ce qu'il est impossible d'obtenir avec l'azote seul.

4. Nouvelle détermination des niveaux $B^3\Pi$ et $C^3\Pi$. — En me plaçant dans les conditions expérimentales précédentes,

⁽¹⁾ R. BERNARD, *C. R.*, **205** (1937), 793-794.

j'ai photographié une série de spectres correspondant à des potentiels progressivement décroissants, séparés par un intervalle de 0,2 V. La figure 1, planche II, montre l'aspect général des clichés utilisés dans une étude préliminaire, au cours de laquelle l'intervalle des potentiels accélérateurs

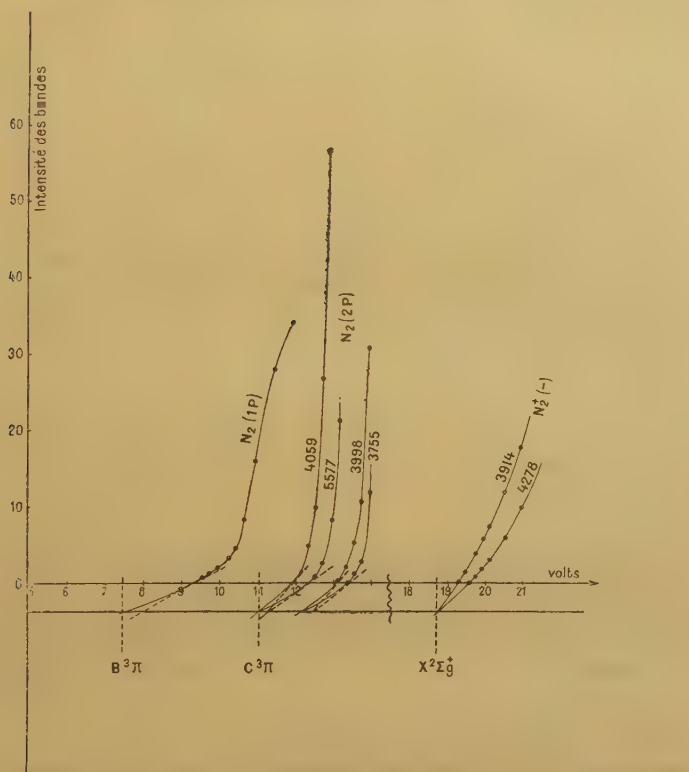


Fig. 15. — Les courbes relatives aux bandes 3998 et 3755 ont été décalées de 4 volt vers la droite pour la clarté du dessin.

était de 0,5 V. Les déterminations spectrophotométriques effectuées par la méthode déjà indiquée (chap. I, p. 14) m'ont permis de construire la courbe de la fonction d'excitation de quelques bandes des systèmes $N_2(1P)$, $N_2(2P)$ et N_2^+ . Par

suite de l'influence de l'hélium, telle qu'elle vient d'être signalée, le tracé correct de ces courbes peut être notablement prolongé du côté des potentiels décroissants (fig. 15), sans qu'il soit toutefois possible de les suivre jusqu'à leur origine. Pour obtenir ce point, il faut encore avoir recours à une extrapolation, mais la méthode est d'autant plus sûre qu'on connaît mieux la forme des courbes au voisinage de l'origine. L'existence d'un seuil de sensibilité pour les plaques photographiques rend chaque radiation inobservable avant que son intensité ne soit devenue rigoureusement nulle. Il importe d'en tenir compte pour fixer, sur le diagramme, la droite des intensités nulles.

Afin d'écartier cette difficulté, j'ai admis, pour le potentiel d'excitation du niveau $B^2\Sigma_u^+$ (niveau supérieur des bandes négatives), la valeur 18,7 V. fournie par d'autres méthodes. Les courbes correspondant aux bandes 3 914 (0,0) et 4 278 (0,1), qui prennent naissance sur le même niveau $^2\Sigma_u^+$ ($v=0$), doivent alors se couper sur la droite des intensités nulles, en un point d'abscisse égal à 18,7 V. C'est effectivement ce que l'on peut constater sur le graphique de la figure 15. Pour les bandes $N_2(2P)$, $\lambda = 4\,059$ (0,3) et $\lambda = 3\,577$ (0,1), les courbes extrapolées convergent également sur la droite des intensités nulles, au voisinage immédiat de 11 V., tandis que pour les bandes $N_2(2P)$, $\lambda = 3\,998$ (1,3) et $3\,755$ (1,2) le point origine est situé vers 11,2 V. Cette différence de 0,2 V. représente, aux erreurs expérimentales près, l'écart entre les énergies vibratoires des niveaux $C^3\Pi$, $v=1$ et $v=0$, soit $1\,993\text{ cm.}^{-1}$ ou 0,246 eV.

De la même manière, l'extrapolation de la courbe relative au premier système positif donne un point origine correspondant à 7,5 V. On est ainsi conduit à attribuer aux niveaux $B^3\Pi$ et $C^3\Pi$ des potentiels d'excitation très voisins de 7,5 et 11 V. Il est difficile de se prononcer sur la précision obtenue, car seule la limite supérieure de l'extrapolation est absolument sûre. En effet, l'allure générale des courbes

au voisinage de l'origine autorise à prendre, comme limites supérieures, les valeurs résultant d'une extrapolation linéaire, soit 7,9 V. pour $B^3\Pi$ et 11,2 V. pour $C^3\Pi$ ⁽¹⁾.

Ces résultats confirment pleinement les données spectroscopiques relatives aux bandes $A \rightarrow X$ (Vegard-Kaplan). La classification de ces bandes, suggérée par Vegard et établie définitivement par Hertzberg, trouve ici une première confirmation expérimentale directe.

5. Interprétation possible de l'action de l'hélium et du néon.

— Cette action, qui se manifeste déjà lorsque la tension appliquée est comprise entre 8 et 10 V., ne peut guère s'expliquer par un transfert d'énergie entre les atomes He et Ne et les molécules N_2 . En effet, des potentiels aussi faibles ne permettent d'exciter aucun des niveaux des gaz monoatomiques considérés. Les autres gaz de la même famille : Ar, Kr, Xe, ne produisent d'ailleurs aucun effet semblable. Cette différence d'action est assez inattendue. On peut être tenté de la rattacher au fait que le potentiel d'ionisation de la molécule N_2 (15,6 V.) est très voisin de celui de l'argon (15,7 V.) et notablement supérieur à ceux du krypton (13,9 V.) et du xénon (12,1 V.). Ce sont donc les gaz dont le potentiel d'ionisation (Ne : 21,5 V. ; He : 24,5 V.) dépasse considérablement celui de l'azote qui produisent le phénomène d'exaltation précédemment signalé. Il s'agit sans doute d'une simple coïncidence, car les énergies d'ionisation ne doivent guère se manifester lorsque le potentiel accélérateur des électrons ne dépasse pas 10 à 12 V.

(1) L'approximation de ces mesures est probablement de quelques dixièmes de volt. Certains expérimentateurs utilisant la même méthode, ont cru pouvoir fixer le potentiel d'excitation du niveau $C^3\Pi$ à $\pm 0,05$ V. près. L'importance de l'erreur commise réellement, supérieure à 2 V., met bien en évidence le caractère illusoire d'une discussion plus complète de l'approximation réalisée.

Au cours de mes expériences j'ai utilisé de l'azote commercial débarrassé de ses dernières traces d'oxygène par passage sur du cuivre porté au rouge, ou de l'azote obtenu en décomposant de l'azide de sodium par la chaleur. Ces deux procédés fournissent généralement de l'azote suffisamment pur pour que l'examen des spectrogrammes ne révèle l'existence d'aucune radiation étrangère. Parfois, cependant, les bandes du cyanogène (formé sans doute au contact de la graisse employée pour les rodages) apparaissent, montrant que l'azote utilisé n'est pas rigoureusement pur.

Je me suis donc efforcé d'améliorer, à ce point de vue, les conditions expérimentales, notamment en purifiant l'azide de sodium utilisé, par une série de cristallisations fractionnées. Les cristaux étaient dissous dans l'eau distillée, puis précipités par addition d'alcool et d'éther. Après dessiccation à l'étuve, vers 120°C ., ils étaient finalement débarrassés des dernières traces d'alcool et d'éther par séchage sous vide pendant une dizaine d'heures, à une température voisine de 200°C .

Les expériences mentionnées ci-dessus ont été répétées en utilisant l'azote préparé à partir de l'azide de sodium purifié. J'ai pu ainsi établir les faits suivants :

1° Tandis que, dans l'azote ordinaire, on cesse d'observer les bandes $\text{N}_2(2\text{P})$ vers 13,5 V., on les observe jusqu'à 12 V. en utilisant l'azote pur. On constate un effet analogue sur les bandes du premier groupe positif $\text{N}_2(1\text{P})$.

2° L'introduction de fortes proportions d'hélium ou de néon dans l'azote très pur, ne modifie pas de façon sensible les conditions d'excitation.

Ainsi, la probabilité d'excitation des bandes de la molécule d'azote semble très fortement réduite par la présence de traces d'impuretés contenues dans le gaz. Le potentiel à partir duquel on commence à observer l'un des spectres de bandes de l'azote dépend nettement de l'état de pureté du gaz. Par exemple, les bandes $\text{N}_2(2\text{P})$, visibles vers 12 V.

dans le cas de l'azote très pur, n'apparaissent qu'entre 13 et 14 V. lorsqu'on opère sur du gaz non spécialement purifié.

Cette remarque permet sans doute d'expliquer les écarts des valeurs attribuées antérieurement au potentiel d'excitation du niveau $C^3\Pi$ (tableau IX) ⁽¹⁾.

(¹) D. C. Duncan (*loc. cit.*), travaillant sans doute avec de l'azote bien purifié, a indiqué 12 V. pour le niveau $C^3\Pi$ et 9,5 V. pour $B^3\Pi$. Un examen attentif des reproductions de spectrogrammes qui illustrent son mémoire montre que ses mesures auraient conduit aux résultats corrects, 11 V. et 7,4 V., s'il avait tenu compte du seuil de sensibilité des plaques photographiques, et effectué l'extrapolation en plaçant correctement la droite des intensités nulles.

CHAPITRE V

Perturbations provoquées par les gaz monoatomiques dans les intensités des bandes de l'azote et plus spécialement dans le deuxième système positif.

1. **Recherches antérieures.** — Deslandres a donné le nom de « perturbations » aux diverses irrégularités qui apparaissent fréquemment parmi les composantes d'une bande : déplacement, renforcement ou affaiblissement, voire même dédoublement de certaines raies. L'étude théorique de ces anomalies a été faite complètement par R. L. Kronig ⁽¹⁾ et l'on sait que ce phénomène doit être attribué à une interaction entre niveaux d'énergie rotatoire dépendant d'états électroniques voisins.

Un spectre de bandes peut également être modifié sous l'action d'une cause extérieure : température, mode d'excitation, interaction d'atomes ou de molécules étrangères. Ce type de perturbations diffère essentiellement du précédent par la variété de ses aspects et la multiplicité des facteurs qui le conditionnent. Bien qu'il n'existe à cet égard aucune théorie d'ensemble, quelques cas particuliers, étudiés avec soin, ont pu être interprétés d'une manière satisfaisante. Ainsi, les bandes N_2^+ sont profondément modifiées lorsqu'elles sont excitées en présence d'un excès d'hélium. La loi de leur répartition reste bien du type exponentiel $\left(I = C.E^{-\frac{W}{KT}} \right)$,

⁽¹⁾ R. L. KRONIG. *Zeil. f. Phys.*, 46, 814-825 et 50 (1928), 347-362.

mais avec une valeur de T plus faible que si les bandes étaient émises par l'azote pur. Le phénomène inverse a lieu pour les composantes de vibration ; la présence d'hélium accroît donc l'énergie vibratoire des molécules $N_2^+(^2\Sigma_u^+)$.

Pour interpréter ce double effet, O. S. Duffendack, R. W. Revans et A. S. Roy ⁽¹⁾ supposent que les atomes d'hélium, préalablement amenés à l'état métastable 3S_1 (19,7 eV.), cèdent ensuite leur énergie aux molécules d'azote qui passent au niveau $N_2^+(^2\Sigma_u^+)$ (18,7 eV.). L'effet constaté, comprenant la diminution de l'énergie rotatoire et l'accroissement d'énergie vibratoire, serait une conséquence de ce transfert d'énergie par choc avec une particule lourde ⁽²⁾.

Les bandes $N_2(^2P)$, dont l'énergie d'excitation est beaucoup plus faible, ne sont pas perturbées par l'hélium, conformément à l'interprétation proposée par Duffendack, Revans et Roy.

Il m'a semblé intéressant d'étudier l'action des autres gaz monoatomiques sur les spectres de bandes de l'azote. J'ai constaté ainsi que le néon, le krypton et le xénon n'exercent aucune influence appréciable, tandis que l'argon donne lieu à des perturbations très importantes dans le second système positif.

A l'époque où j'ai entrepris cette étude, j'ignorais que ces perturbations avaient été observées antérieurement (1923) par M. Toussain ⁽³⁾, qui utilisait comme procédé d'excitation la décharge ordinaire entre électrodes d'aluminium, et, dans certains cas, la décharge condensée. L'azote était dilué dans l'argon ou dans un mélange mal purifié de néon (74 parties) et d'hélium (24 parties). Le principal mérite de ce travail est d'avoir montré clairement que les perturbations, dues à

⁽¹⁾ O. S. DUFFENDACK, R. W. REVANS et A. S. ROY. *Phys. Rev.* **45** (1934), 807-814.

⁽²⁾ Voir chapitre III, p. 30.

⁽³⁾ M. TOUSSAIN. *Zeit. f. Phys.*, **19** (1923), 271-300.

l'action de molécules ou d'atomes étrangers, ne peuvent s'interpréter comme un effet de pression ou de température. Mais en dehors de cet important résultat, M. Toussain s'est borné à décrire sommairement les phénomènes sans chercher à les interpréter.

Dans un article postérieur (1924), publié en collaboration avec W. Steubing ⁽¹⁾, M. Toussain expose les résultats d'une nouvelle étude des bandes $N_2(2P)$ émises par de l'azote dilué dans un mélange d'hélium et de néon. Comme les perturbations n'apparaissent alors qu'avec la décharge condensée, Steubing et Toussain les ont attribuées à des atomes plusieurs fois ionisés. Par contre, dans le cas de l'argon, l'effet serait dû à l'atome une fois ionisé. Il convient cependant de noter que les modifications observées avec la décharge condensée peuvent être simplement provoquées par le changement des conditions d'excitation, indépendamment de la présence des atomes étrangers.

2. Nouvelles observations. — Dans le cas des mélanges gazeux, la méthode du choc électronique permet encore d'obtenir des résultats plus nets et plus faciles à interpréter ⁽²⁾. En effet, avec l'azote pur, ce mode d'excitation donne naissance à un spectre dans lequel la répartition des intensités est vraiment du type thermique. De plus, en présence d'un gaz tel que l'argon, il est possible, en faisant varier le potentiel accélérateur, d'observer à volonté l'action des atomes neutres et des atomes ionisés. C'est ainsi que j'ai été conduit à comparer les bandes obtenues, soit avec de l'azote pur, soit avec le mélange azote-argon, pour des potentiels supérieurs ou légèrement inférieurs au potentiel d'ionisation de l'argon (15,7 V.).

⁽¹⁾ W. STEUBING et M. TOUSSAIN. *Zeit. f. Phys.*, **21** (1924), 128-137.

⁽²⁾ Voir, par exemple, G. DÉJARDIN. *Annales Phys.* [10], **41** (1924), 241-327.

Comme il est facile de s'en rendre compte en examinant les spectrogrammes de la planche I, figure 2, l'intensité des raies de rotation de chaque bande, dans le cas de l'azote pur, décroît très rapidement, à mesure qu'augmente le nombre

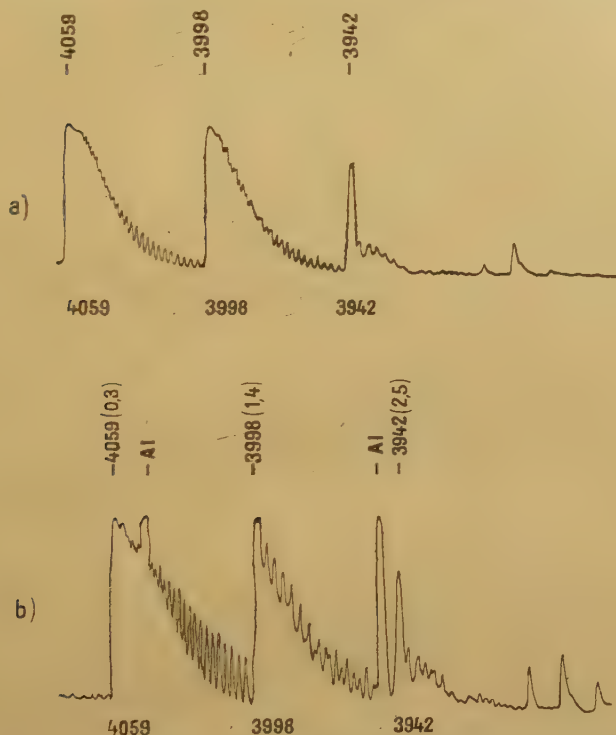


Fig. 16. — a) *Azote pur*. On observe facilement les raies de rotation de chaque bande; b) *Mélange azote-argon*. Les raies de rotation visibles sont celles de la bande 4 059 (0,3); elles recouvrent largement les bandes voisines 3 988 (1,4) et 3 942 (2,5).

quantique qui leur correspond. Dans une même séquence, $v'' - v' = C^{1e}$ (par exemple : bandes 3 805, 3 755 et 3 711 Å), on distingue aisément les composantes de rotation de chaque bande, mais en raison de la température relativement basse

à laquelle on opère, elles sont peu développées et ne recouvrent pas les bandes voisines. Au contraire, les autres conditions restant inchangées, si l'on remplace l'azote pur par le

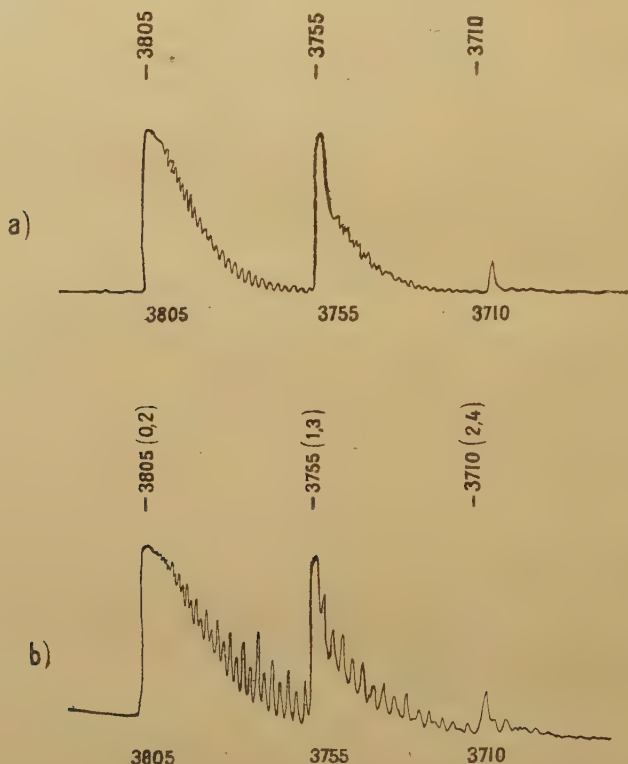


Fig. 17. — a) *Azote pur* ; b) *Mélange azote-argon*. Les raies de rotation visibles sur cet enregistrement sont celles de la première bande 3 805 ($v' = 0$).

mélange azote-argon (les proportions des constituants pouvant d'ailleurs varier très largement), l'aspect général du spectre est complètement modifié. A première vue, la modification se manifeste surtout par un renforcement considérable des composantes de rotation de nombre quantique élevé,

mais un examen plus attentif montre que le phénomène n'est pas aussi simple.



Fig. 18. — Les raies de rotation visibles sur cet enregistrement sont celles de la bande $\lambda = 3577 \text{ \AA}$ (0,1). Elles sont tracées en pointillé au-delà de $3535 \text{ \AA}$. Pour les bandes $\lambda = 3535 \text{ \AA}$ (1,2) et $\lambda = 3500 \text{ \AA}$ (2,3) les composantes de rotation très affaiblies ne sont pas décelables.

En fait, seules les bandes issues du niveau vibratoire $v' = 0$, c'est-à-dire les bandes formant la progression : $3371 (0,0)$, $3577 (0,1)$, $3805 (0,2)$, $4059 (0,3)$, sont exaltées.

Au contraire, les autres subissent une diminution d'intensité notable (planche I, fig. 2*a*). Dans chaque séquence, les raies de rotation de la première bande ($v' = 0$, $v'' = n$) sont tellement intenses qu'elles recouvrent largement les bandes suivantes ($v' = 1$, $v' = 2$, ...), dont les composantes de rotation sont, par contre, devenues presque inobservables (enregistrements microphotométriques, fig. 16, 17 et 18). Cet accroissement d'intensité présente d'ailleurs un caractère continu (aucune raie ne subit un renforcement sélectif; voir fig. 16*b*), si bien que tout semble se passer comme si, après introduction d'argon dans l'azote, la température d'émission était considérablement augmentée, pour les bandes de la progression $v' = 0$ et fortement réduite pour toutes les autres.

En raison de la complexité des niveaux $B^3\Pi$ et $C^3\Pi$, chaque bande $N_2(2P)$ possède trois branches R et trois branches P. A chaque valeur du nombre quantique de rotation K correspondent donc six raies R_1 , R_2 , R_3 , P_1 , P_2 , P_3 , mais ces composantes forment en réalité deux triplets très serrés. Ceux-ci ne sont pas résolus lorsque la dispersion est insuffisante, comme c'est le cas pour mes spectrogrammes, sur lesquels les bandes apparaissent composées de deux branches (R et P) seulement. En dehors de la tête même de la bande, les raies P sont régulièrement intercalées entre les raies R, mais comme la tête de bande est formée par le rebroussement des branches P, une raie P correspond nécessairement à un nombre quantique $K = n$ plus élevé que celui des deux raies R voisines. Il s'ensuit que la probabilité de la transition P_n est normalement plus faible que celle des raies R contiguës.

Ce phénomène est peu marqué avec l'azote pur, comme le montrent les diagrammes microphotométriques, figures 16*a* et 17*a* ou le spectrogramme de la planche I, figure 2*b*. Il devient, par contre, très accentué quand l'excitation a lieu dans le mélange azote-argon. Les composantes R sont alors

de beaucoup les plus intenses, ce qui apparaît nettement sur le diagramme relatif aux bandes $\lambda = 3577 \text{ \AA}$ (fig. 18) et $3805 \text{ \AA}$ (fig. 17*b* et planche 1, fig. 2*a*). Cet effet est moins accentué pour la bande $\lambda = 4059 \text{ \AA}$ (fig. 16*b*).

Ces particularités sont surtout faciles à observer quand les électrons excitateurs ionisent l'azote et l'argon ($v > 16 \text{ V.}$); la luminosité obtenue dans ces conditions est très vive, ce qui rend l'étude du spectre plus aisée. Toutefois, les perturbations constatées ne sont nullement liées à la présence des ions A^+ . Elles persistent, en effet, lorsque les bandes sont excitées par des électrons trop lents pour provoquer la formation d'ions. Contrairement à l'opinion de Steubing et Toussain, elles doivent être attribuées à l'action des atomes neutres d'argon ⁽¹⁾.

En résumé, l'emploi de la méthode du choc électronique m'a permis de mettre en évidence les faits suivants :

1° En présence d'argon, les raies de rotation des bandes $N_2(2P)$ de la progression $v' = 0$, sont considérablement renforcées *aux dépens des composantes des autres bandes*.

2° Le renforcement des branches R est toujours plus important que celui des branches P.

3° *Ces modifications doivent être attribuées aux atomes neutres et non aux ions.*

3. Essai d'interprétation. — Les perturbations du type considéré prennent évidemment naissance dans l'interaction, au moment du choc, des molécules d'azote et des atomes d'argon. A cet égard, il convient d'envisager les deux possibilités suivantes :

(1) Avec un potentiel exciteur de 14 V. par exemple, la formation de quelques ions A^+ par chocs cumulatifs est encore possible, mais leur nombre est trop faible, surtout avec des pressions gazeuses inférieures au 1/10 de millimètre, pour qu'on puisse leur attribuer les perturbations des bandes $N_2(2P)$. En effet, ces perturbations conservent la même intensité relative, quel que soit l'état d'ionisation du gaz.

1° Le choc perturbateur a lieu sur une molécule N_2 déjà excitée. — Celle-ci, amenée dans l'état électronique $C^3\Pi$, a

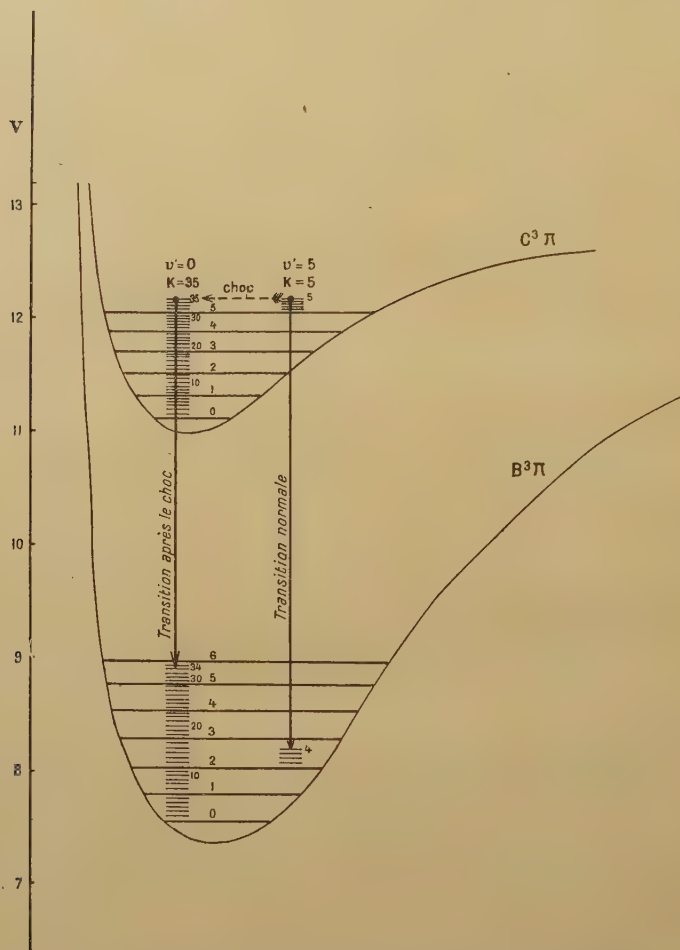


Fig. 19. — Si le choc n'avait pas eu lieu, la raie émise aurait eu pour nombres quantiques initiaux $v' = 5$, $K = 5$ par exemple. Si l'émission a lieu après choc avec un atome d'argon la molécule garde la même énergie totale mais les nombres quantiques initiaux sont maintenant $v' = 0$, $K = 35$. Il y a échange d'énergie vibratoire en énergie de rotation.

conservé les énergies de vibration et rotation qu'elle possédait initialement. Un certain laps de temps peut s'écouler avant qu'elle n'émette un rayonnement; dans l'intervalle qui sépare l'excitation de l'émission, elle peut donc rencontrer un atome d'argon ou une molécule d'azote. L'étude des bandes émises dans l'azote pur montre que le choc sur une seconde molécule d'azote ne modifie pas la répartition énergétique existante (chap. III, p. 30); il n'y a donc pas lieu d'en tenir compte. Quant à l'action des atomes d'argon, on peut essayer de l'expliquer de la manière suivante : avant le choc, la molécule $N_2(C^3\Pi)$, possède une énergie de vibration et rotation en rapport avec la température du gaz. Si le choc se produit avec un atome d'argon non excité, l'énergie totale de la molécule ne varie guère, mais sa répartition peut être cependant profondément modifiée. On conçoit, par exemple, qu'une partie ou même la totalité de l'énergie de vibration puisse se transformer en énergie de rotation, ou inversement. Si la première hypothèse est conforme à la réalité, la molécule $N_2(C^3\Pi)$ sera, sous l'action du choc, amenée dans un état défini par un quantum de vibration nul ($v' = 0$) et un quantum de rotation K très grand (fig. 19). La transition s'accompagne alors de l'émission d'une raie appartenant à une bande de la progression $v' = 0$ et correspondant à un quantum K élevé. On s'expliquerait ainsi l'exaltation des bandes de la progression $v' = 0$, et l'affaiblissement simultané de toutes les autres. L'influence d'un gaz étranger, produisant un accroissement de l'énergie de rotation aux dépens de l'énergie de vibration, a déjà été signalée pour les bandes de la molécule HgH ⁽¹⁾, excitées en présence d'azote, et pour les bandes de Fulcher de l'hydrogène, excitées en présence d'hélium ⁽²⁾. Toutefois, ces analogies ne constituent pas, à

(1) F. F. RICKE. *Phys. Rev.*, **42** (1932), 587-588 et **46** (1934), 236-237.

(2) O. OLDENBERG. *Phys. Rev.*, **46** (1934), 210-215; N. D. SMITH. *Phys. Rev.*, **52** (1937), 738-730.

mon sens, un argument suffisant pour imposer l'explication précédente. En effet, les gaz monoatomiques autres que l'argon ne produisent aucune perturbation dans le deuxième système positif de l'azote. Or, en raison de leur similitude de structure, les atomes (non excités) des divers gaz monoatomiques devraient, semble-t-il, exercer des actions de même nature sur les molécules avec lesquelles ils entrent en collision. L'explication proposée plus haut est donc insuffisante, puisqu'elle ne permet pas de prévoir l'action spécifique de l'argon. Il convient de noter, en outre, que la durée de vie très courte de l'état $C^3\Pi$ (10^{-8} s.) rend ce processus infiniment peu probable.

2° *La molécule N_2 est excitée par le choc perturbateur lui-même.* — On entend par là qu'un atome d'argon, rencontrant une molécule non excitée $N_2(X^1\Sigma)$, lui cède l'énergie nécessaire pour l'amener au niveau $C^3\Pi$. Pour que les collisions de ce type soient fréquentes, il faut évidemment admettre la présence d'un grand nombre d'atomes d'argon possédant une énergie supérieure à la valeur 11 eV. qui correspond au niveau $C^3\Pi$. On sait, d'autre part, qu'un tel transfert d'énergie a lieu d'autant plus facilement que les niveaux entre lesquels doit s'effectuer l'échange sont plus voisins. Parmi tous les niveaux de l'atome d'argon, l'un d'eux 3P_2 remplit parfaitement ces conditions; il possède une énergie de 11,49 eV. et, de plus, correspond à un état métastable. La vie moyenne des atomes 3P_2 est donc particulièrement grande, ce qui accroît la probabilité des collisions susceptibles d'amener directement la molécule d'azote au niveau $C^3\Pi$.

L'hypothèse d'une excitation directe par choc avec des atomes d'argon est donc très vraisemblable. Un tel processus, qui fait intervenir les chocs de particules lourdes (chap. III, p. 30), doit modifier profondément la répartition initiale des énergies de vibration et rotation de la molécule. Le spectre cesse d'être du type thermique, mais aucune règle

ne permet de prévoir la nature des perturbations ainsi provoquées. Dans le cas actuel, elles consisteraient en une

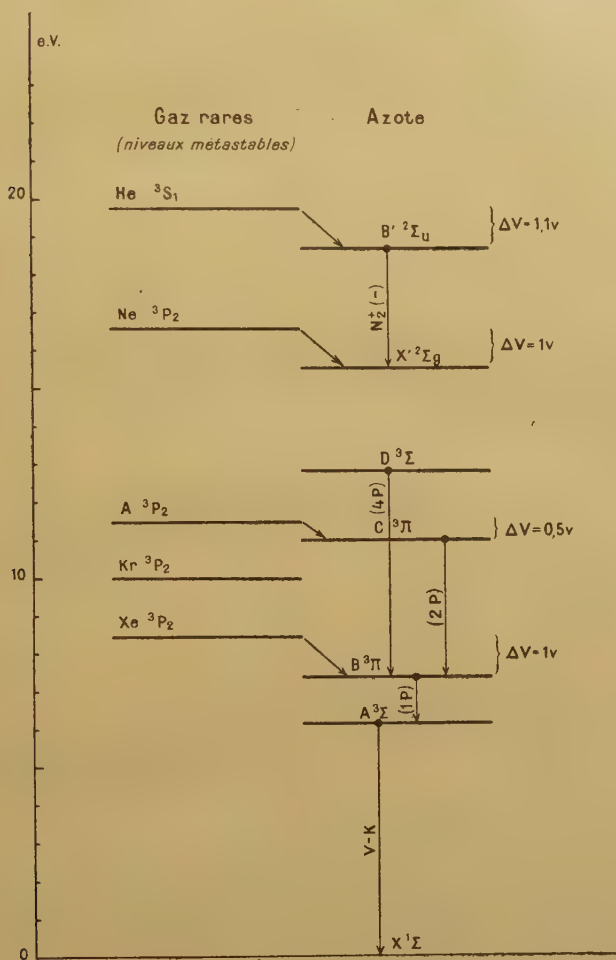


Fig. 20.

réduction de l'énergie vibratoire et en un accroissement correspondant de l'énergie de rotation (fig. 19).

L'excitation d'une molécule par un atome métastable a été déjà examinée dans le cas de l'excitation des bandes N_2^+ par les atomes d'hélium métastables 3S_1 (chap. V, p. 51). Les perturbations qui apparaissent alors, se traduisant par la réduction de l'énergie de rotation et l'accroissement de l'énergie de vibration, s'opposent à celles qui viennent d'être décrites pour le deuxième système positif (p. 52). Toutefois, il semble logique de rapprocher ces deux phénomènes. Si l'explication proposée par Duffendack, Revans et Roy est correcte (voir p. 51), on doit admettre que des atomes métastables peuvent exciter les molécules qu'ils rencontrent et qu'en général ce transfert d'énergie s'accompagne de perturbations.

Sur le graphique de la figure 20, j'ai indiqué, en regard des niveaux de la molécule d'azote, les niveaux métastables des atomes des gaz rares. On constate ainsi que le transfert d'énergie de l'un de ces atomes à une molécule d'azote n'est possible que dans les quatre cas suivants :

a) Excitation du niveau $B'^2\Sigma_u^+$ (18,7 V.) par l'atome d'hélium 3S_1 (19,8 V.).

b) Excitation du niveau $X'^2\Sigma_g^+$ (15,6 V.) par les atomes de néon 3P_2 (16,6 V.) (Ce cas ne sera pas étudié puisque aucune bande n'est émise à partir de ce niveau, dont l'excitation correspond simplement à la formation d'ions N_2^+).

c) Excitation du niveau $C^3\Pi$ (11 V.) par les atomes d'argon 3P_2 (11,5 V.).

d) Excitation du niveau $B^3\Pi$ (7,35 V.) par les atomes de xénon 3P_2 (8,4 V.).

Ces prévisions sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux. J'ai constaté en effet :

1° que le néon et le krypton sont sans action sur les bandes de la molécule d'azote,

2° que l'action de l'hélium est limitée au système négatif $B'^2\Sigma_u^+ \rightarrow X'^2\Sigma_g^+$,

3° que celle de l'argon intéresse seulement le second système positif $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$,

4° que le xénon, sans action sur les deux systèmes précédents, fait apparaître des perturbations intenses dans le premier groupe positif $B^3\Pi \rightarrow A^3\Sigma$.

TABLEAU X

Bandes $N_2(IP)$ $\lambda =$	Intensités dans l'azote pur	Intensités dans le mélange xénon-azote
6 876 (3,0)	2	0
6 790 (4,1)	6	3
6 706 (5,2)	8	10
6 625 (6,3)	10	2
6 546 (7,4)	9	2
6 469 (8,5)	8	2
6 395 (9,6)	7	4 très diffus
6 323 (10,7)	6	2
6 252 (11,8)	4	1
6 188 (4,0)	3	2
6 129 (5,1)	4	6
6 071 (6,2)	5	2
6 015 (7,3)	6	4
5 960 (8,4)	6	1
5 906 (9,5)	6	4
5 854 (10,6)	6	4
5 804 (11,7)	4	10
5 753 (12,8)	3	0
5 634 (5,0)	0	5
5 594 (6,1)	0	0
5 555 (7,2)	0	3
5 516 (8,3)	0	0
5 479 (9,4)	0	0
5 442 (10,5)	0	2
5 406 (11,6)	0	0
5 371 (12,7)	0	8
5 337 (13,8)	0	4
5 303 (14,9)	0	1
5 010 (13,7)	0	4

Les observations relatives aux bandes $N_2(IP)$ ont été malheureusement effectuées avec une dispersion trop faible pour qu'il soit possible d'analyser les composantes de rotation. Cependant, en présence de xénon, on constate que ces bandes deviennent plus floues, ce qui semble indiquer un développement des raies de rotation correspondant à un nombre quantique élevé. Les têtes de bandes elles aussi subissent

une exaltation sélective qui modifie l'aspect du spectre au point de le rendre méconnaissable (fig. 2, planche II). Avec un potentiel accélérateur de 10 V., bien inférieur au potentiel d'ionisation du xénon, la luminescence obtenue est franchement verte, tandis qu'elle est rouge foncé lorsque le tube électronique contient de l'azote pur. Ce changement d'aspect

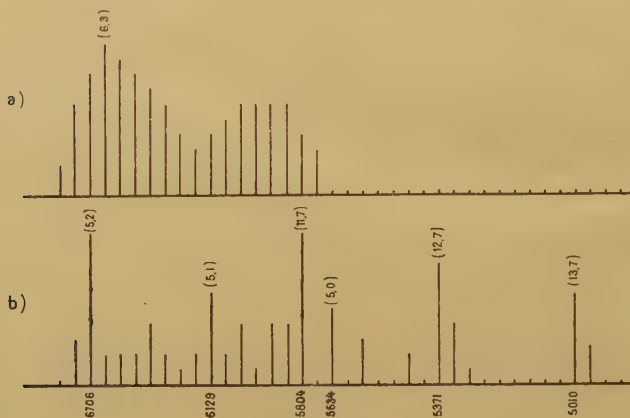


Fig. 21.

- a) Répartition des bandes $N_2(1P)$ excitées dans l'azote pur ;
 b) Répartition des bandes $N_2(1P)$ excitées dans le mélange xénon-azote.

s'explique aisément par un renforcement considérable des bandes $N_2(1P)$ voisines de 5800 et 5370 Å. Pourtant la modification ne s'arrête pas là, elle affecte également les bandes jaunes et rouges, comme le montrent le tableau X et le graphique de la figure 21. On constate, en particulier, que les bandes :

6706 (5,2)	5804 (11,7)
6129 (5,1)	5371 (12,7)
5634 (5,0)	5010 (13,7)

sont émises avec une intensité exceptionnelle. En présence de xénon les transitions les plus probables sont donc celles

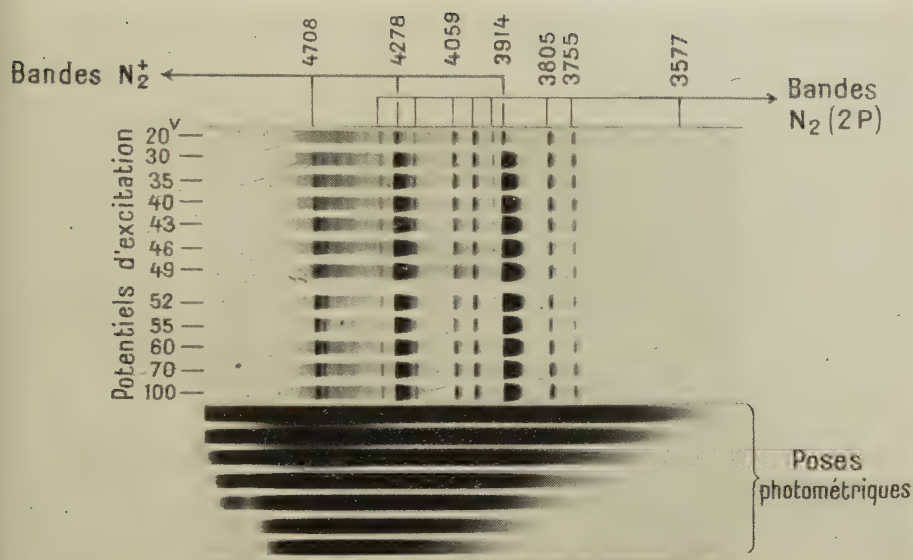


Fig. 1. — Spectre de l'azote pur bombardé par des électrons accélérés par des différences de potentiel comprises entre 20 et 100 volts.

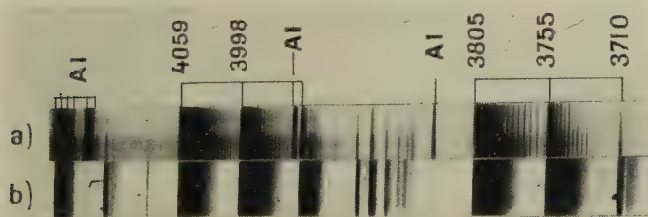


Fig. 2. — Bande $N_2(2P)$ excitée :
a) dans le mélange azote-argon ; b) dans l'azote pur.

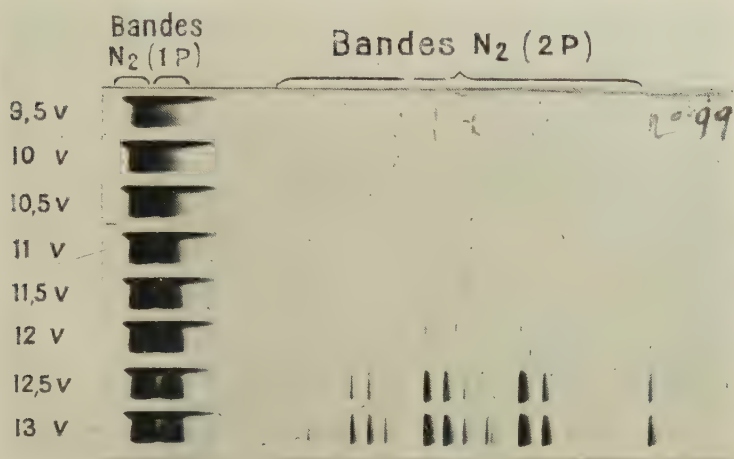


Fig. 1. — Spectres des mélanges hélium-azote. Les bandes $N_2(2P)$ disparaissent lorsque le potentiel accélérateur devient inférieur à 12 volts, tandis que les bandes $N_2(1P)$ sont encore visibles pour 9,5 volts.

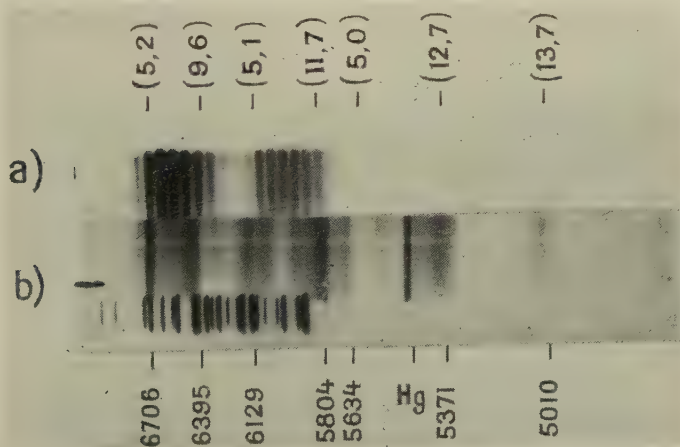


Fig. 2. — Bandes $N_2(1P)$:

a) excitées dans l'azote pur ; b) excitées dans le mélange azote-xénon.

qui se produisent à partir des niveaux vibratoires $v' = 5$ et $v' = 11, 12$ et 13 .

Ces particularités reçoivent une interprétation immédiate si l'on admet, comme nous l'avons déjà fait, que les molécules d'azote sont excitées par les atomes métastables de xénon produits sous l'influence des chocs électroniques. En effet, étant données les conditions expérimentales, les molécules d'azote du mélange doivent presque toutes se trouver dans leur état énergétique minimum (niveau électronique $X^1\Sigma$ et niveau vibratoire $v = 0$). Si un atome métastable de xénon cède, par choc, son énergie (8,39 eV.) à une de ces molécules, il la portera directement au niveau $B^3\Pi$ ($v = 5$) (8,37 eV.) d'où elle retombera ensuite spontanément au niveau $A^3\Sigma$, en émettant une composante des bandes de la progression $v' = 5$. Or, d'après la forme des courbes d'énergie des états A et B (fig. 22), les transitions les plus probables à partir du niveau $v' = 5$ sont précisément celles qui donnent naissance aux bandes (5,2), (5,1) et (5,0) dont j'ai observé l'exaltation dans les mélanges xénon-azote.

En ce qui concerne les bandes 5 804 (11,7), 5 371 (12,7) et 5 010 (13,7) qui sont également très fortement renforcées, il convient de remarquer qu'elles ont toutes pour niveau final le niveau $A^3\Sigma$ ($v = 7$). Ainsi, toutes les molécules qui ont contribué à l'émission de ces bandes se retrouvent finalement dans l'état métastable A avec un quantum de vibration égal à 7. Comme elles ne peuvent pas revenir spontanément à l'état normal X, elles doivent échanger leur énergie par choc, soit avec les parois du tube, soit avec d'autres molécules non excitées. Dans ce dernier cas, chaque molécule A cède la totalité de son énergie vibratoire (1,16 eV.) à la molécule X heurtée qui se trouve ainsi portée au niveau vibratoire $v = 4$. Comme la molécule d'azote n'est pas un dipôle électrique, il ne lui est pas possible d'émettre cet excédent d'énergie vibratoire sous forme de rayonnement. Elle peut donc rester dans cet état excité (1,13 eV.) jusqu'à ce que le choc d'un atome $Xe(^3P_2)$,

lui fournissant un supplément d'énergie de $8,39 \text{ eV.}$, la porte au niveau électronique $B^3\Pi$ ($v = 11$ ou 12). L'énergie totale que possède la molécule après le choc correspond, en effet, à $1,13 + 8,39 = 9,52 \text{ eV.}$, tandis que les énergies requises

pour l'excitation des niveaux vibratoires 11 et 12 sont respectivement égales à $9,45$ et $9,62 \text{ eV.}$

Toutes les molécules ainsi excitées vont à nouveau émettre un rayonnement et revenir au niveau métastable A avec un quantum de vibration égal à 7 (voir fig. 22). A partir de cet état, le cycle décrit précédemment va se reproduire indéfiniment, avec pour conséquence le renforcement observé des bandes $(11,7)$, $(12,7)$ et $(13,7)$.

En résumé, les perturbations observées dans les bandes $N_2(1P)$ émises en présence de xénon s'in-

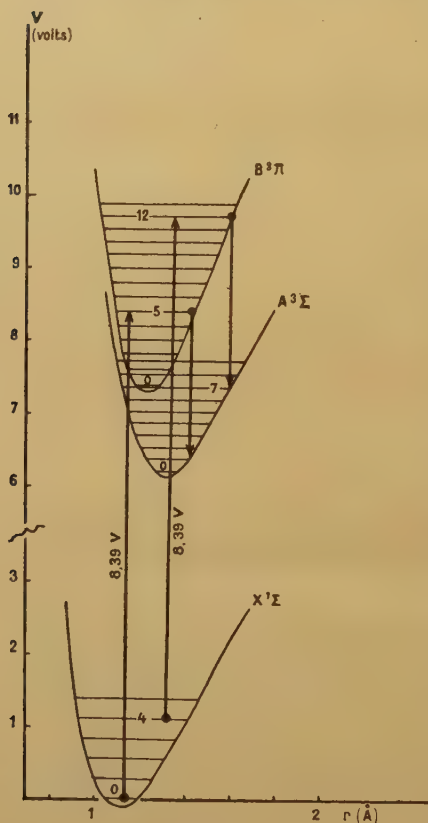


Fig. 22.

interprètent d'une façon très satisfaisante, si l'on suppose que les molécules d'azote sont excitées, non par choc électronique, mais par les atomes métastables $Xe(^3P_2)$.

Ainsi, dans tous les cas, le rôle des atomes métastables

semble bien établi. Excités eux-mêmes par les chocs électroniques, ils cèdent ensuite facilement leur énergie à une molécule, pourvu que les conditions de résonance soient approximativement réalisées. Dans l'étude des mélanges d'azote et de gaz monoatomiques, ce phénomène a été mis en évidence chaque fois que la position relative des niveaux d'énergie le laissait prévoir. Il s'est traduit, comme il fallait s'y attendre, par un aspect anormal du spectre émis dans de telles conditions ⁽¹⁾.

En ce qui concerne plus particulièrement le second système positif de l'azote, il faut maintenant admettre que les perturbations sont bien provoquées par les atomes d'argon métastables 3P_2 et non engendrées, comme nous l'avions tout d'abord envisagé, par les chocs des atomes neutres 4S_0 sur des molécules préalablement excitées par choc électronique.

⁽¹⁾ Il doit être également possible d'exciter, par le même mécanisme, d'autres molécules. Il serait intéressant, par exemple, de rechercher si la présence d'argon introduit des perturbations dans les bandes « 3A » de CO, dont le niveau initial $C^3\Pi$ (11,36 V.) est très voisin de celui de l'atome métastable d'argon 3P_2 (11,49 V.).

Note après correction des épreuves. — En faisant passer la décharge condensée à travers un mélange de néon et d'azote, T. TAKAMINE, T. SUGA, Y. TANAKA et G. IMOTANI (*Sci. Papers*, Tokio, 35 (1939), 447-454) ont observé un spectre d'émission continu lié à la raie de résonance du néon, $\lambda = 744 \text{ \AA}$. La limite supérieure de ce continuum, $\lambda = 793 \text{ \AA}$, correspond à l'énergie d'ionisation de la molécule d'azote. Sans qu'ils puissent trancher la question d'une manière définitive, ces expérimentateurs recherchent l'origine de ce phénomène, soit dans la formation de molécules Ne_2 , soit dans un effet de résonance entre les atomes excités de néon et les molécules d'azote. J'avais prévu (p. 62) l'excitation du niveau $N_2(X^2\Sigma_g^+)$ par les atomes $Ne(^3P_2)$, mais je ne possédais jusqu'ici aucune confirmation expérimentale de ce fait. Les observations de Takamine, Suga, Tanaka et Imotani viennent heureusement combler cette dernière lacune.

CHAPITRE VI

Bandes $A \rightarrow X$, dites bandes de Vegard-Kaplan.

1. **Historique.** — Les bandes $A \rightarrow X$ de la molécule d'azote sont des bandes d'intercombinaison entre le niveau $A^3\Sigma$ et le niveau fondamental $X^1\Sigma$; elles sont donc interdites par la règle de sélection relative aux multiplicités. D'une manière générale, les systèmes de bandes connus correspondent à un changement de multiplicité nul : $\Delta S = 0$. Cette règle s'applique rigoureusement aux molécules formées d'atomes légers, H_2 , He_2 , LiH , etc. On trouve cependant des exceptions dans le cas des molécules plus lourdes, pour lesquelles des transitions correspondant à un changement de multiplicité $\Delta S = \pm 2$ ont pu être observées. Il en est ainsi, par exemple, pour les bandes $A^3\Pi \leftarrow x^1\Sigma$ de IBr , $A^3\Pi \leftarrow x^1\Sigma$ et $B^3\Pi \leftarrow x^1\Sigma$ de ICl , $A^1\Sigma \leftarrow x^3\Sigma$ de O_2 (absorption atmosphérique entre 5380 et 7710 Å), $a^3\Pi \rightleftharpoons x^1\Sigma$ (Cameron) et $b^3\Sigma \rightleftharpoons x^1\Sigma$ de CO , décelées en absorption et parfois même en émission. Toutefois, leur intensité relative est toujours très inférieure à celle des autres systèmes.

La transition $A^3\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$ de la molécule d'azote n'est donc pas impossible au sens strict du mot, mais elle doit seulement être considérée comme peu probable, dans les conditions habituelles d'excitation. On s'explique ainsi que les bandes $A \rightarrow X$ n'aient pu être observées aussi aisément que les autres systèmes de bandes de la molécule d'azote. Elles furent découvertes en 1924, par L. Vegard, dans le rayonne-

ment émis par l'azote solide ⁽¹⁾ bombardé par des rayons cathodiques ⁽²⁾. Dans cet état condensé de la matière, les forces de Van der Waals, qui s'exercent entre les molécules voisines, ne sont plus négligeables ; elles interviennent pour modifier sensiblement la position des niveaux énergétiques et, par suite, la fréquence des transitions correspondantes ⁽³⁾. Malgré ces conditions peu favorables, L. Vegard parvint à observer et à classer une centaine de bandes, montrant ainsi qu'elles correspondent bien à la transition $A^3\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$ ⁽⁴⁾. Il signala ensuite leur présence dans le spectre de l'aurore polaire ⁽⁵⁾.

En 1933, J. Kaplan ⁽⁶⁾ retrouva certaines de ces bandes, à partir de l'azote gazeux excité dans l'afterglow sous faible pression. Les bandes observées dans ces conditions sont moins nombreuses que celles de Vegard ; elles sont toutes situées dans la région des longueurs d'ondes inférieures à 3500 Å. Mais leur position n'est pas perturbée par les interactions qui entrent en jeu avec l'azote solide ; elles peuvent être ainsi plus facilement rattachées aux autres niveaux connus de la molécule d'azote. A cet égard, leur classement définitif fut effectué par Herzberg ⁽⁷⁾ qui proposa, pour les fréquences des têtes des diverses bandes observées, la formule suivante :

$$\nu(\text{cm.}^{-1}) = 49774,4 + (1446,46 \nu' - 13,93 \nu'^2) - (2345 \nu'' - 14,445 \nu''^2).$$

(1) Les meilleurs résultats furent obtenus avec de l'azote dilué dans de l'argon, du néon ou du krypton.

(2) L. VEGARD et S. STENSHOLT. *Det Norske Vid. Akad. Skr.*, **1**, n° 9 (1935), Oslo.

(3) L. VEGARD. *Zeeman Verhandelingen* (1935), La Haye, 225-235.

(4) *Annalen der Phys.*, **6** (1930), 487-544.

(5) *Geofysiske Publ.*, **10**, n° 4 (1933).

(6) J. KAPLAN. *Phys. Rev.*, **45** (1934), 674-677.

(7) voir J. KAPLAN. *Phys. Rev.*, **45** (1934), 898.

La première parenthèse montre que l'état initial est bien l'état métastable $A^3\Sigma$, la seconde contient les termes caractéristiques du niveau fondamental $X^1\Sigma$, connus d'après les bandes de Lyman ou de Birge-Hopfield (fig. 14). Enfin, le terme constant : $49\,774,4\text{ cm.}^{-1}$ ($6,14\text{ eV.}$) fixe la position du niveau $A^3\Sigma$ au-dessus du niveau fondamental $X^1\Sigma$. L'accord est excellent avec les données de Vegard, qui avait proposé précédemment, pour l'écart des deux niveaux, la valeur : $6,19\text{ eV.}$ J'ai d'ailleurs retrouvé directement cet écart (voir chap. IV, p. 47) en utilisant, dans des conditions appropriées, la méthode du choc électronique.

2. Excitation des bandes $A \rightarrow X$ dans un mélange gazeux d'azote et d'argon ⁽¹⁾. — Le mélange, introduit dans un tube à trois électrodes, était traversé par un flux d'électrons assez peu dense, soumis à des potentiels accélérateurs compris entre 15 et 20 V. On évite ainsi l'apparition des raies d'étincelle AII.

En prévision d'une influence possible de la concentration de l'azote dans l'argon, j'ai fait varier celle-ci très largement, en expérimentant sur des pressions partielles d'azote échelonnées entre le $1/10$ et le $1/100\,000$ de la pression totale. Les spectrogrammes obtenus avec les mélanges riches en azote contiennent surtout les bandes $N_2(2P)$ et les raies d'arc de l'argon. Par contre, si l'on réduit la pression partielle de l'azote, on constate que les bandes $N_2(2P)$ s'affaiblissent progressivement, tandis que d'autres radiations apparaissent. Pour les plus faibles concentrations d'azote, ces nouvelles bandes ont, en moyenne, la même intensité que celles du deuxième groupe positif. Ces dernières sont d'ailleurs elles-mêmes très faibles, en raison de l'énorme dilution réalisée. Cependant, il m'a été possible de pointer au comparateur les plus fortes de ces bandes. Elles sont nettement dégradées

(¹) R. BERNARD. *C. R.*, **200** (1935), 2074-2076.

vers le rouge. Les autres ont été décelées et mesurées sur les enregistrements microphotométriques des clichés (fig. 23). Le tableau XI contient les longueurs d'onde des bandes

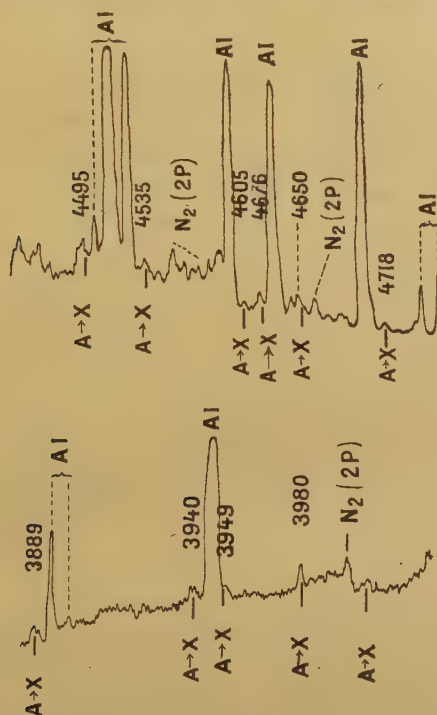


Fig. 23. — Bandes $A \rightarrow X$. Enregistrements microphotométriques des spectres obtenus avec de l'argon contenant seulement des traces d'azote.

observées, ainsi que l'indication grossière (de 0 à 5) de leur intensité relative. Au-dessus de chaque valeur expérimentale figure la longueur d'onde calculée au moyen de la formule de Herzberg ⁽¹⁾. Les écarts entre les valeurs observées et calculées ne dépassent pas les erreurs de mesure.

⁽¹⁾ Le calcul a été effectué en retranchant 21 cm.^{-1} au terme constant qui figure dans la formule de Herzberg. Comme l'ont

Le tableau X met en évidence la prédominance des bandes $A \rightarrow X$ appartenant aux suites $\nu' - \nu' = 10, 11, 12$ et 13 . Malgré quelques coïncidences fâcheuses avec certaines raies $A1$ intenses, les termes observés forment dans le domaine spectral étudié un ensemble assez complet ⁽¹⁾.

On pourrait être tenté d'expliquer l'accroissement d'intensité des bandes $A \rightarrow X$, observé lorsque la pression partielle de l'azote diminue, par la raréfaction des chocs entre les molécules d'azote. Cette raréfaction augmenterait, en effet, les chances d'un retour à l'état stable, avec émission des bandes $A \rightarrow X$. Toutefois Kaplan est parvenu récemment ⁽²⁾, à exciter les bandes $A \rightarrow X$, avec une intensité considérable, sous des pressions de plusieurs millimètres de mercure, ce qui prouve bien que la raréfaction des chocs ne joue pas un rôle essentiel dans le retour spontané des molécules métastables à l'état fondamental.

L'influence de l'argon resté donc mal expliquée. On notera toutefois que l'émission des bandes $A \rightarrow X$, par l'azote solidifié (Vegard) est également facilitée par la présence d'un grand excès d'argon ⁽³⁾.

3. Excitation, par choc électronique, des bandes $A \rightarrow X$ dans l'azote pur. — Les bandes ultraviolettes $A \rightarrow X$ ont été obtenues dans la post-luminescence de l'azote, sans intervention d'aucun gaz étranger. J'ai donc recherché à les exciter par bombardement électronique dans l'azote pur, en utilisant un tube à fenêtre de silice fondue parfaitement transparente

fait remarquer Cabannes et Dufay (*C. R.*, **200** (1935), 1504-1506), l'accord est ainsi plus satisfaisant, ce qui doit sans doute être attribué à une répartition particulière des intensités des raies de rotation qui forment la tête de chaque bande.

⁽¹⁾ Quelques bandes de ce système ont été observées par G. Déjardin (*Journ. Phys.* [7], **6** (1935), 110-111 s.

⁽²⁾ J. KAPLAN. *Nature*, **141** (1938), 1139.

⁽³⁾ L. VEGARD et S. STENS Holt, *Det Norske Vid. Akad. Skr.*, I, n° 9, (1935) Oslo.

TABLEAU XI

$\frac{v''}{v'}$	10	11	12	13	14	15	16	17	18
0	3 602,9 3 603,0 (4)	3 889,0 3 889,2 (4)	4 219,4 4 219 (1)	4 605,0 4 606,4 (2)	5 060,7 5 060 (4)				
1		3 683,7 3 683,5 (2)	3 978,8 3 979,1 (3)	4 319,9 4 319,8 (2)	4 718,5 4 718,5 (2)		5 326,6 5 326 (0)		
2		3 502,4 3 502,7 (3)	3 768,2 3 767,9 (1)	4 072,7 4 072,5 (3)	4 425,2 Al	4 837,6 4 837 (5)			
3			3 582,0 3 582,2 (2)	3 856,4 3 854,7 (3)	4 171,0 4 171,2 (4)	4 535,4 4 534,5 (5)	4 962,5 4 960 (2)		
4				3 665,6 3 664,5 (1)	3 948,7 3 949,5 (4) Al	4 273,9 Al	4 651,1 4 649,7 (4)		
5					3 750 3 749,8 (1)	4 045,4 Al		4 495,1 4 494,6 (1)	
6									
7							3 939,9 3 940,3 (4)	4 253,1 Al	4 614,2 4 616,5 (2)
8								4 003,3 4 005,1 (3)	4 364,9 Al

Légende. — Bandes $A \rightarrow X$ excitées dans le mélange Azote-Argon. Quelques-unes de ces bandes semblent présentes sur un spectre d'afterglow publié postérieurement par G. Cario et U. Stille (*Zeit. f. Phys.*, 102 1936, 317-330).

dans la région où se trouvent normalement les bandes $A \rightarrow X$ les plus intenses. Les spectrogrammes ainsi obtenus correspondent à des potentiels accélérateurs faibles (14 à 18 V.). Leur examen révèle naturellement la présence, avec une grande intensité, du système $N_2(2P)$, puis celle des bandes du quatrième système positif $N_2(4P)$ et, enfin, avec une intensité encore plus faible, celle de quelques bandes du système $NO\beta$. Il convient, en effet, de noter que l'azote utilisé contenait des traces d'oxygène et que, d'ailleurs, les bandes $NO\beta$ se manifestent également sur les spectres de post-luminescence obtenus par Kaplan.

En dehors de ces systèmes faciles à identifier, les clichés où les bandes $N_2(4P)$ apparaissent nettement (longues durées de pose) contiennent d'autres bandes faibles qui semblent dégradées vers le rouge. Elles sont mentionnées dans le tableau XII. Dans la première colonne figurent leurs longueurs d'onde et, dans la seconde, celles des bandes $A \rightarrow X$, telles qu'elles résultent des mesures de Kaplan ⁽¹⁾.

TABLEAU XII

Bandes observées	Bandes $A \rightarrow X$ (Kaplan)	Transition ($v' - v''$)
$2\ 332\ \text{\AA}$	$2\ 332,8^{\circ}\ \text{\AA}$	0-3
$2\ 378$	$2\ 377,8$	1-4
$2\ 424$	$2\ 424,2$	2-5
$2\ 464$	$2\ 461,6$	0-4
$2\ 511$	$2\ 509,8$	1-5
$2\ 560$	$2\ 560,1$	2-6
$2\ 603$	$2\ 603,8$	0-5
$2\ 653$	$2\ 655,5$	1-6
$2\ 878$	?	2-8
$2\ 999$	$2\ 997,0$	1-8

L'accord est excellent, mais certaines bandes $A \rightarrow X$, situées dans le champ spectral considéré, sont masquées par les

(¹) J. KAPLAN, *Phys. Rev.*, 45 (1934), 674-677.

bandes $N_2(2P)$ qui sont surexposées. Les bandes NO_3 , quoique plus faibles, sont également gênantes. Cependant le nombre des coïncidences reste suffisant pour qu'on puisse, avec un haut degré de probabilité, considérer les autres bandes observées, comme faisant partie du système $A \rightarrow X$.

Ainsi, comme nous l'avons fait remarquer précédemment, les bandes de Vegard-Kaplan sont difficiles à exciter avec une intensité suffisante pour qu'on puisse les observer aisément, mais il est probable que l'émission de ces bandes, avec une intensité évidemment très faible, accompagne toujours celle des autres systèmes de la molécule d'azote ⁽¹⁾. Certains modes d'excitation (bombardement de l'azote solide, after-glow) permettent de les obtenir avec une intensité relative plus grande. La dilution de l'azote dans l'argon en favorise l'excitation, aussi bien pour l'azote solide que pour l'azote raréfié. Dans ce dernier cas, la présence de l'argon fait apparaître les termes situés dans le spectre visible, ceux-là même qui se manifestent fortement dans le rayonnement du ciel nocturne ⁽²⁾. Ce sont précisément ces bandes moins réfrangibles qui n'avaient pas été observées jusqu'ici dans la post-luminescence de l'azote actif.

⁽¹⁾ Depuis la rédaction de ce chapitre, O. R. WULF et E. H. MELVIN (*Phys. Rev.*, **55** (15 avril 1939), 687-691) sont arrivés à exciter les bandes A-X dans de l'azote pur sous la pression atmosphérique normale, au moyen d'un dispositif semblable à l'ozoniseur classique. Cette nouvelle méthode permet d'obtenir les bandes de courte longueur d'onde avec une intensité très grande. Leur structure de rotation a pu être analysée, elle est en excellent accord avec les résultats précédemment acquis.

⁽²⁾ J. CABANNES et J. DUFAY. *C. R.*, **200** (1935), 1504-1507.

RÉSUMÉ

Au cours de ce travail, j'ai successivement mis en évidence les faits suivants :

1° Les divergences des nombreux résultats expérimentaux relatifs à la fonction d'excitation des bandes du premier système négatif de la molécule d'azote s'expliquent en tenant compte de la variété des conditions expérimentales (dimensions des électrodes et libre parcours moyen des électrons). La fonction d'excitation vraie présente bien un maximum vers 50 V. Elle ne peut être déterminée qu'en se limitant aux pressions très faibles, pour lesquelles le libre parcours moyen des électrons excitateurs est grand par rapport aux dimensions des électrodes du tube utilisé.

2° La connaissance précise de l'évolution relative des intensités des bandes N_2^+ et $N_2(\bar{2}P)$ rend possible, tout au moins dans certains cas, la détermination de l'énergie des électrons excitateurs. Cette méthode, appliquée aux bandes de l'azote qui apparaissent dans le spectre de l'aurore polaire, conduit à attribuer à la luminescence qui constitue ce phénomène un potentiel d'excitation bien défini.

3° A la condition d'interpréter convenablement les observations, et en tenant compte notamment du seuil de sensibilité des plaques photographiques, la méthode du choc électronique permet d'attribuer aux niveaux $B^3\Pi$ et $C^3\Pi$ de la molécule d'azote les énergies 7,5 et 11 eV., en parfait accord avec les données spectroscopiques récentes.

4° Lorsque l'azote est dilué dans un gaz monoatomique, les collisions entre les atomes métastables qui prennent

naissance et les molécules d'azote entraînent l'excitation de celles-ci. Ce mécanisme permet d'expliquer les perturbations importantes qui apparaissent alors dans les différents systèmes : N_2^+ , $N_2(2P)$ et $N_2(1P)$.

5° Les bandes $A \rightarrow X$, dites bandes de Vegard-Kaplan, peuvent être excitées en présence d'un grand excès d'argon. La répartition de leurs intensités est alors voisine de celle qui semble se manifester pour ces mêmes bandes dans la lumière du ciel nocturne.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Origine du sodium atmosphérique

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 mars 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

IMPRIMÉ PAR BARNÉOUD FRÈRES ET C^{ie} A LAVAL (FRANCE)

